

**Methodik zur Bewertung modularer Konzepte zur  
Reformatgasaufbereitung für  
PEM - Brennstoffzellenanlagen zur dezentralen  
Energieversorgung**

Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik  
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg

genehmigte

**DISSERTATION**

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

Dr.-Ing.

vorgelegt

von Dipl.-Ing. Jan Gerber

geboren am 02. März 1968 in Karl-Marx-Stadt (jetzt Chemnitz)

Gutacher: Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Gerd Walter  
Prof. Dr.-Ing. Klaus Gerhard Schmidt  
Dr.-Ing. Hartmut Krause

Tag der Verleihung: Freiberg, den 08.02.2007



**Kurzfassung:     Methodik zur Bewertung modularer Konzepte zur  
Reformatgasaufbereitung für PEM - Brennstoffzellen-  
anlagen zur dezentralen Energieversorgung**

In der vorliegenden Arbeit wird, ausgehend von der Darstellung der Grundlagen der Wasserstoffgasaufbereitungs- und CO – Gasreinigungsverfahren, eine Methodik zur energetischen Modularisierung des Gasaufbereitungsprozesses entwickelt.

Die Modellierung und Analyse der einzelnen Prozessstufen erfolgt auf der Basis von Masse- und Energiebilanzen. Die theoretische Darstellung der Lösungsmethoden für die Bilanzgleichungen der einzelnen Prozessstufen ist dabei auf das System Dampfreformierung und CO - Gasreinigung eingegrenzt. Parameter zur energetischen Bewertung der Prozessvarianten werden definiert.

Die Methodik führt zur Eingrenzung energetisch optimierter Prozessvarianten. Ihr Hauptziel liegt in der optimalen Nutzung prozessinterner Energie- und Stoffströme. Ein zentraler Bestandteil der Methodik ist die graphische Pinch - Methode. Sie wird dem vorliegenden Prozess angepasst.

Die vorgeschlagene Methodik zur energetischen Untersuchung modularer Konzepte ist allgemein auf verfahrenstechnisch ähnliche Gasaufbereitungsprozesse anwendbar.



## **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer Prüfungsbehörde vorgelegt.

Freiberg, den 10.07.2006

Jan Gerber



## **Danksagung**

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter des Lehrstuhls für Hochtemperaturanlagen im Institut für Wärmetechnik und Technische Thermodynamik an der Technischen Universität Bergakademie Freiberg. Bedanken möchte ich mich bei allen, die mich direkt oder indirekt bei meiner Tätigkeit unterstützt haben.

Dieser Dank gebührt vor allem meinem Mentor, dem Leiter unserer Arbeitsgruppe Herrn Dr.-Ing. Hartmut Krause für die wissenschaftliche Betreuung meiner Dissertation und die offene Art all die zahllosen kritischen Diskussionen mit mir zu führen, die mir oft ein Ansporn waren.

Weiterhin möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Dr. h.c. Gerd Walter für die wohlwollende Begleitung aller unserer Projekte bedanken sowie ebenfalls für die wissenschaftliche Betreuung meiner Arbeit.

Mein Dank gilt allen Kollegen des Instituts für Wärmetechnik und Technische Thermodynamik für ihre Hilfsbereitschaft. Hervorzuheben sind dabei besonders Herr Manfred Schemmel und das Werkstattkollektiv des Technikums die mit ihrer engagierten Arbeit den Bau aller Brennstoffzellenanlagen und unserer Versuchstände sowie deren Testbetrieb erst ermöglichten.

Herzlichen Dank den Kollegen unserer sächsischen Arbeitsgruppe, die am Erfolg unserer gemeinsamen Projekte gearbeitet sowie allen Studienarbeitern und Praktikanten, die durch ihre Anstrengungen ebenfalls Anteil am Gelingen dieser Arbeit haben.

Zuletzt aber gilt mein besonderer Dank meinen Eltern Heiner und Meta Gerber. Sie haben diese Arbeit durch ihre fortwährende Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung und durch ihr Vertrauen in die Richtigkeit meiner Entscheidungen erst ermöglicht.





**Inhaltsverzeichnis****Seite****Formelzeichen, Indizes und Abkürzungen**

Formelzeichen

Indizes

Abkürzungen

<b>1</b>	<b>Motivation .....</b>	<b>11</b>
<b>2</b>	<b>Verfahrenstechnik der Gasaufbereitung für PEM-Brennstoffzellen .....</b>	<b>13</b>
2.1	Verfahren zur Erzeugung von wasserstoffreichen Gasen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen .....	14
2.1.1	Dampfreformierung .....	14
2.1.2	Partielle Oxidation .....	17
2.1.3	Autotherme Reformierung .....	19
2.2	Verfahren zur CO-Reinigung von wasserstoffreichem Gas .....	21
2.2.1	CO-Konvertierung .....	22
2.2.2	CO-Feinreinigung .....	24
2.3	Modellierung von Reformersystemen .....	28
<b>3</b>	<b>Zielsetzung und Aufgabenstellung .....</b>	<b>30</b>
<b>4</b>	<b>Methodik der Modularisierung .....</b>	<b>32</b>
4.1	Definition von Modulen .....	32
4.2	Verknüpfung von Modulen .....	34
4.3	Bilanzierung .....	34
4.3.1	Massebilanzen .....	35
4.3.2	Energiebilanzen .....	36
4.4	Variantenbildung .....	42
4.5	Graphische Pinch - Methode .....	45
<b>5</b>	<b>Bilanzmodelle der Module .....</b>	<b>51</b>
5.1	Wärmebereitstellung für die Dampfreformierung .....	51
5.1.1	Verbrennung mit Anodengasrückführung .....	51

5.2	Verdampfer .....	54
5.3	Eduktgaskonditionierer .....	57
5.3.1	Eduktgaskonditionierer als Hochtemperatur Shift-Reaktor .....	59
5.4	Dampfreformer .....	60
5.5	Shift - Reaktoren .....	66
5.6	SelOx - Reaktoren .....	69
5.7	Zwischenkühlungen .....	72
5.8	Reformatgaskühlung Stackeintritt .....	74
<b>6</b>	<b>Analyse von Varianten .....</b>	<b>77</b>
6.1	Definition von Parametern und Analyse der Module .....	77
6.2	Energetische und stoffliche Verknüpfung der Module, Bildung von Varianten .....	86
<b>7</b>	<b>Validierung der Modellierung von Modulen durch Messergebnisse .....</b>	<b>98</b>
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>106</b>
<b>9</b>	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>109</b>
<b>10</b>	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>115</b>
<b>11</b>	<b>Literatur- und Quellenverzeichnis .....</b>	<b>116</b>
<b>12</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>120</b>

## Formelzeichen

### Symbole mit lateinischen Buchstaben

		Einheit
$A$	Fläche	$\text{m}^2$
$c_p$	spezifische Wärmekapazität	$\text{kJ kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
$e$	spezifische Energie	$\text{kJ kg}^{-1}$
$E$	Energie	$\text{kJ}$
$h$	spezifische Enthalpie	$\text{kJ kg}^{-1}$
$H$	Enthalpie	$\text{kJ}$
$\Delta_r H$	molare Reaktionsenthalpie	$\text{kJ kmol}^{-1}$
$K_p$	Gleichgewichtskonstante	-
$k$	Wärmedurchgangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
$L$	spezifische Luftmenge	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$
$M$	molare Masse	$\text{kg mol}^{-1}$
$m$	Masse	$\text{kg}$
$n$	Stoffmenge	$\text{mol}$
$p$	(Partial-) Druck	$\text{Pa}$
$Q$	Wärmeenergie	$\text{kJ}$
$R$	allgemeine Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
$T$	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$ bzw. $\text{K}$
$T_M$	Mischungstemperatur	$\text{K}$
$t$	Zeit	$\text{s}$
$U$	Umsatz	-
$V$	Volumen	$\text{m}^3$
$V_f$	spezifische Verbrennungsgasmenge	$\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$

### Symbole mit griechischen Buchstaben

		Einheit
$\alpha$	Wärmeübergangskoeffizient	$\text{W m}^{-2} \text{K}^{-1}$
$\alpha, \beta$	Umsatzgrad	-
$\Delta$	Differenz	-

$\varepsilon$	Korrekturfaktor	-
$\eta$	energetischer Wirkungsgrad	-
$\eta_{gesamt}$	energetischer Gesamtwirkungsgrad	-
$\xi$	Reaktionslaufzahl	-
$\dot{\xi}_j$	Reaktionsumsatz der Reaktion j pro Zeit	mol s <sup>-1</sup>
$\lambda$	Luftzahl, Luftfaktor	-
$\nu$	stöchiometrischer Koeffizient	-
$\Sigma$	Summe	-
$\nu$	Selektivität	-
$\psi$	Volumenanteil	-

**Indizes**

<i>0</i>	idealer Gaszustand oder Standardzustand
<i>1, 2, 3,...</i>	Zustände 1, 2, 3,...
<i>12</i>	Prozessgröße des Prozesses vom Zustand 1 zum Zustand 2
<i>A</i>	Aufwand
<i>ä</i>	äußere
<i>ab</i>	abfließend
<i>Brennst.</i>	Brennstoff
<i>D</i>	Dampf, dampfförmig
<i>el.</i>	elektrisch
<i>f</i>	feuchter Zustand
<i>F</i>	Fluid
<i>g</i>	gasförmig
<i>groß</i>	große (Temperaturdifferenz)
<i>H</i>	Heizen
<i>i</i>	innere
<i>i, j</i>	der Komponente i, der Komponente j
<i>r</i>	Reaktion
<i>R</i>	Reaktor
<i>klein</i>	kleine (Temperaturdifferenz)
<i>k</i>	Kühlung
<i>m</i>	mittlere
<i>M</i>	Methanspaltung
<i>min</i>	minimal, Minimum
<i>n</i>	Normzustand
<i>N</i>	Nutzen
<i>Q</i>	Quelle
<i>S</i>	Senke
<i>U</i>	Umgebung
<i>Ü</i>	Übergang
<i>tr.</i>	trockener Zustand
<i>V</i>	Verlust
<i>W</i>	Wassergasreaktion
<i>Verd</i>	Verdampfung
<i>zu</i>	zufließend



**Abkürzungen**

<i>ATR</i>	autotherme Reformierung, Autothermal Reforming
<i>BZ</i>	Brennstoffzelle
<i>CPO</i>	Catalytic Partial Oxidation, Katalytische Partial Oxidation
<i>HT</i>	Hochtemperaturkonvertierung
<i>HT-MEA</i>	High Temperature Membran Elektrode Assembly, Hochtemperatur Membran Elektrodeneinheit
<i>HT- Shift</i>	Hochtemperatur - Shift - Konvertierung
<i>MEA</i>	membran elektrode assembly, Membran Elektrodeneinheit
<i>PEM</i>	Polymer Electrolyte Membran, Polymer Elektrolyte Membran
<i>PEMFC (PEFC)</i>	Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell (Protone Exchange Fuel Cell), Polymer Elektrolyt Membran Brennstoffzelle
<i>POX</i>	partielle Oxidation, Partial Oxidation
<i>PROX</i>	Preferential Oxidation, selektive Oxidation
<i>Ref.</i>	Reformer
<i>RWGS</i>	Reverse Water Gas Shift, umgekehrte Wassergas - Shift - Konvertierung
<i>SelOx</i>	selektive Oxidation, Preferential Oxidation
<i>S/C</i>	Steam to Carbon Ratio, Verhältnis von mol Wasserdampf zu Anzahl Kohlenstoffatome pro mol Kohlenwasserstoff, Definition nach [8]
<i>STR</i>	Steamreforming, Dampfreformierung
<i>TT</i>	Tieftemperaturkonvertierung
<i>TT- Shift</i>	Tieftemperatur – Shift - Konvertierung
<i>VHSV</i>	Space Velocity, Raumgeschwindigkeit
<i>WGS</i>	Water Gas Shift, Wassergas - Shift - Konvertierung





# 1 Motivation

Die rasch wachsende Weltbevölkerung einerseits und die zunehmende Industrialisierung bzw. die Anpassung der Entwicklungs- und Schwellenländer, insbesondere China, an die energieintensiven Gewohnheiten der Industrienationen andererseits führen zu einem drastischen Anstieg des Weltenergieverbrauchs (Abb. 1.1).

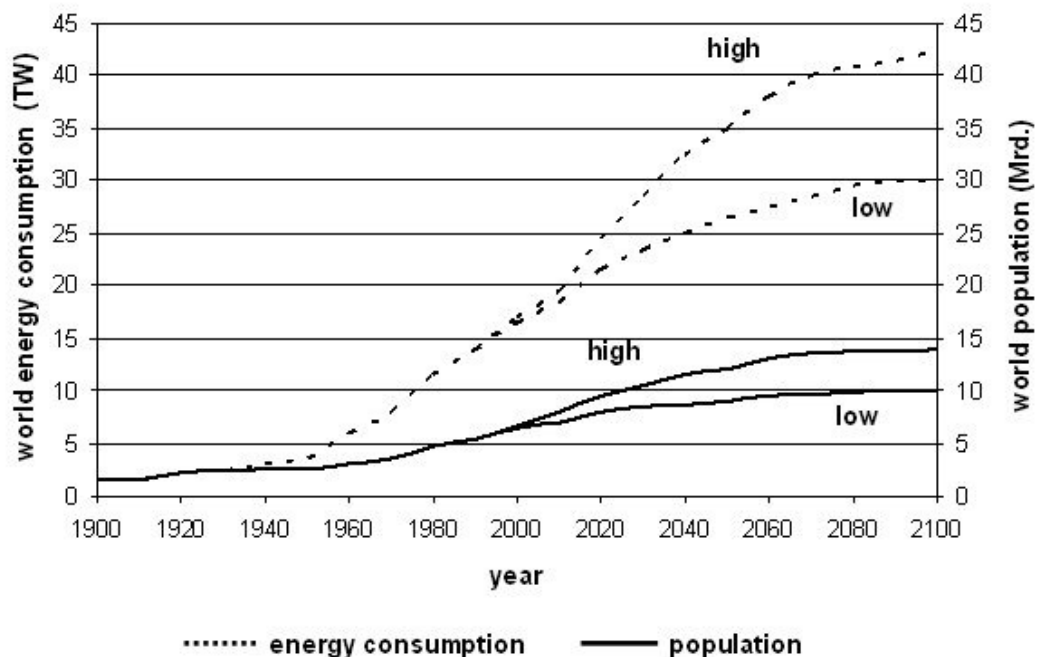


Abb.1.1: prognostizierte Szenarien zum Anstieg des Weltenergieverbrauches als Funktion des Wachstums der Weltbevölkerung [1]

Angesichts der Endlichkeit fossiler Ressourcen und der globalen Auswirkungen der durch ihre Nutzung verursachten Luftschadstoffe auf das Klima, ist es dringend geboten, fossile Energieträger effektiv und sparsam zu verwenden sowie Emissionen soweit wie möglich zu reduzieren.

Die Deckung des globalen Energiebedarfs aus CO<sub>2</sub> - neutralen, regenerativen Energiequellen muss das langfristige Ziel der Energieversorgung bleiben. Um dieses ehrgeizige Vorhaben zu erreichen, ist ein technologischer Wandel notwendig, bei dem die Brennstoffzellentechnologie einen gewichtigen Beitrag leisten wird. [24]

Das Prinzip der Brennstoffzelle wurde bereits 1839 von dem englischen Physiker Sir William Grove entdeckt. Er erreichte als erster die thermische Dissoziation von

Wasserdampf zu Wasserstoff und Sauerstoff an einem erhitzten Platindraht. Anschließend wies er die Umkehrbarkeit dieser Reaktion nach, wobei chemische Energie über eine „kalte Verbrennung“ direkt in elektrische Energie umgewandelt werden kann. Diese Form der Stromerzeugung geriet zwischenzeitlich ins Abseits, als Werner von Siemens (1816 bis 1892) das elektrodynamische Prinzip entdeckte und darauf basierende Generatoren entwickelte. Für die Raumfahrt und das Militär (Marineanwendungen) wurden Brennstoffzellen zuerst wiederentdeckt. [22]

Ein großes Entwicklungspotential wird der Brennstoffzelle als effektiver Energiewandler im Bereich der Hausenergieversorgung vorausgesagt. Die Vermeidung von Übertragungsverlusten, die realisierbare Wärme- Kraftkopplung vor Ort und die Ausfallsicherheit der Energieversorgung durch Vernetzung sind wesentliche Vorteile der Brennstoffzelle. Durch die damit verbundene Dezentralisierung könnten Brennstoffzellenheizgeräte die Energieversorgung mittelfristig verändern. Sie bieten daher gute ökologische als auch ökonomische Chancen. Im Bereich häuslicher Systeme unter 10 kW<sub>el</sub> wird allein in Westeuropa mittelfristig nach sehr optimistischen Analysen ein Umsatz von ca. 1 Mrd. Euro erwartet. [23]

Das für den Betrieb von PEM - Brennstoffzellen erforderliche wasserstoffreiche Gas wird nach gegenwärtigem Stand der Technik aus fossilen Energieträgern wie z.B. Erdgas gewonnen, das für Deutschland im annähernd flächendeckenden Netz verfügbar ist. Schon jetzt wird aber deutlich, dass Erdgas zukünftig teilweise durch biogene Gase ersetzt werden kann. Damit kommt man dem Ziel der CO<sub>2</sub> – Ausstoßminderung bzw. - Neutralität näher.

Die notwendige Verfahrenstechnik zur Gasaufbereitung im kleinen Maßstab in Brennstoffzellenheizgeräte zu integrieren, stellt eine technische Herausforderung dar. Für die zeitnahe Umsetzung dieser Technologie in marktreife Produkte werden klare theoretische Grundlagen benötigt. Die wissenschaftliche Analyse und Methodik zur Modularisierung der einzelnen Prozessschritte ist eine Voraussetzung für die Konstruktion und den Bau effektiv integrierter Reformer zur Versorgung von Brennstoffzellen mit wasserstoffreichem Reformatgas. Zielsetzungen sind dabei die Verringerung von Übertragungsverlusten im Prozess zur Energieeinsparung beim Anlagenbetrieb sowie die Masseeinsparung durch Vereinfachung der Konstruktion. Die dabei zu erzielenden Kosteneinsparungen sind Voraussetzung für die Durchsetzung der Technologie am Markt. Eine Methodik zur optimalen Verknüpfung der einzelnen Prozessschritte ist ein Schlüssel um genannte Ziele zu erreichen oder unterschiedliche Verfahren zu bewerten. In der vorliegenden Arbeit soll ein Beitrag dazu geleistet werden.

## **2 Verfahrenstechnik der Gasaufbereitung für PEM - Brennstoffzellen**

Polymer Elektrolyt Membran (PEM) - Brennstoffzellen arbeiten im niederen Temperaturbereich von ca. 70 °C. Die dabei abzuführende Wärme liegt auf einem für die Hausenergieversorgung sehr gut nutzbaren Niveau. Der Absatz der entstehenden Wärme ist damit bei geringen Übertragungsverlusten dezentral in den meisten Betriebssituationen gewährleistet. PEM - Brennstoffzellen zeigen ein sehr gutes Teillastverhalten bei gleich bleibend hohen Wirkungsgraden. Diese Eigenschaft ist von Vorteil für den Betrieb dezentraler Hausenergieversorgungsanlagen über die wechselnden Verbrauchsbedingungen im Jahresgang mit hohen Gesamtwirkungsgraden und damit geringen Schadstoffemissionen.

An dieser Stelle sollen die Wasserstoffgasaufbereitung zur Versorgung von dezentralen PEM - Brennstoffzellensystemen im kleinen und mittleren Leistungsbereich aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen dargestellt werden. Die Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff und Synthesegas im industriellen Maßstab, sowie Spaltvergasungsprozesse von Feststoffen sind nicht Gegenstand der Betrachtungen. Ebenso soll an dieser Stelle auf die Elektrolyse von Wasserstoff, als Umkehrung des Brennstoffzellenprozesses, nicht eingegangen werden.

Die Aufbereitung von gasförmigen Energieträgern zur Versorgung von PEM – Brennstoffzellen mit wasserstoffreichem Gas gliedert sich in die Schritte Gas-erzeugung (z.B. Reformierung) und die sich daran anschließende Gasreinigung. Wie allgemein bekannt benötigen PEM - Brennstoffzellen für die elektrochemische Umsetzung ein nahezu kohlenmonoxidfreies, wasserstoffreiches Gas. Der Anteil an CO im Anodengasgemisch am Brennstoffzelleneintritt muss möglichst bis auf die Nachweisgrenze, in jedem Fall aber auf < 10 ppm, gesenkt werden. Die Gasreinigung erfolgt deshalb schrittweise durch CO - Konvertierung und anschließende CO - Feinreinigung. Die CO - Feinreinigung kann mit verschiedenen Verfahren erfolgen, siehe Abschnitt 2.2.

## 2.1 Verfahren zur Erzeugung von wasserstoffreichen Gasen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen

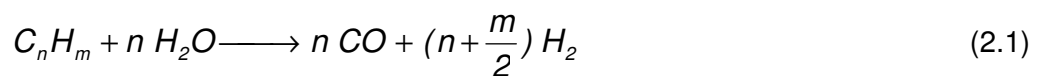
Als besonders effektiv für die Erzeugung von wasserstoffreichem Gas aus gasförmigen Energieträgern wie Erdgas gilt die Dampfreformierung (STR) aufgrund ihrer hohen Wasserstoffausbeute. Die partielle Oxidation (POX) wird besonders für die Aufspaltung flüssiger, höherer Kohlenwasserstoffe angewendet. Die autotherme Reformierung (ATR) bezeichnet ein Mischverfahren in dem die Partielle Oxidation und die Dampfreformierung miteinander verknüpft sind. Im Folgenden wird auf diese drei Verfahren eingegangen.

Darüber hinaus sind weitere Verfahren zur Erzeugung von wasserstoffreichem Gas bekannt, jedoch für die dezentrale Energieversorgung von untergeordneter Bedeutung. Es handelt sich um verschiedene Plasmaverfahren [36, 37] und speziell den Kvaerner-Plasmabogenprozess [38].

Innerhalb der folgenden Abschnitte werden die wesentlichen Grundlagen der oben genannten Reformierungsverfahren beschrieben. Die Reaktionschemie oder -kinetik sind nicht Gegenstand der Betrachtungen.

### 2.1.1 Dampfreformierung

Die Dampfreformierungsreaktion von Kohlenwasserstoffen, insbesondere von Erdgas, wird durch die allgemeine Summenformel charakterisiert [8].



Erdgas besteht hauptsächlich aus Methan und geringen Anteilen an höheren Kohlenwasserstoffen. Deshalb geht dem Reformierungsprozess, bei Anwesenheit von Wasserdampf während der Vorwärmung, zunächst die Reichgasreaktion (2.2) zur Aufspaltung der höheren Kohlenwasserstoffe in Methan voraus. Dabei übernimmt Wasser als Oxidationsmittel die Sauerstoffzufuhr [6].



$$d = \frac{4n - 2m}{4}; \quad l = \frac{d}{2}; \quad k = n - l$$

Der Dampfreformierungsprozess beruht dann auf einem Gasgemisch aus Methan und Wasserdampf. Er wird auf katalytischem Weg z.B. mit Hilfe von Platin- oder Nickelkatalysatoren durchgeführt. Dabei laufen folgende Hauptreaktionen [1] ab:



Das Wassergasgleichgewicht (2.4) ist eine Folgereaktion der Methanspaltung (2.3), da in der Regel kein Kohlenmonoxid als Ausgangsprodukt in den Reformierungsprozess eingebracht wird. Die Gleichungen suggerieren, dass der gesamte Anteil an Kohlendioxid am Ende des Reformers aus Reaktion (2.4) entsteht. Experimentelle Untersuchungen zur Reaktionskinetik des Reformierungsprozesses kommen aber auch zum Ergebnis, dass Kohlendioxid ebenso als primäres Reaktionsprodukt entsteht [3].

Die Gleichung (2.5) ist damit nicht nur die Summenreaktionsgleichung aus (2.3) und (2.4) sondern findet parallel zur Reaktion (2.3) statt.



Die Methanspaltungsreaktionen (2.3 und 2.5) laufen unter Volumenzunahme bei geringer werdendem Druck ab [4]. Das Reaktionsgleichgewicht verschiebt sich damit auf die Seite der Reaktionsprodukte, wie aus schon lange bekannten Untersuchungen hervorgeht. (siehe Abb. 2.1)

Diese Druckabhängigkeit ist für Reaktion (2.4) nicht zu erkennen, da keine Veränderung der Stoffmenge zwischen Ausgangsstoffen und Reaktionsprodukten auftritt. Der stark endotherme Charakter der Reaktionen (2.3) und (2.5) bestimmt den gesamten Dampfreformierungsprozess. Bekannt ist, dass eine hohe Reaktionstemperatur im Bereich von 750°C prinzipiell positiv für eine hohe Ausbeute an Reaktionsprodukten ist (Abb. 2.2). Der dafür notwendige Energieeintrag wird über die externe Beheizung realisiert. Der Methanumsatz der Dampfreformierung kann durch die Erhöhung des S/C Verhältnisses (steam to carbon ratio), d.h. die überstöchiometrische Zugabe von Wasserdampf, gezielt verbessert und damit die Ausbeute an Reaktionsprodukten erhöht werden [6].

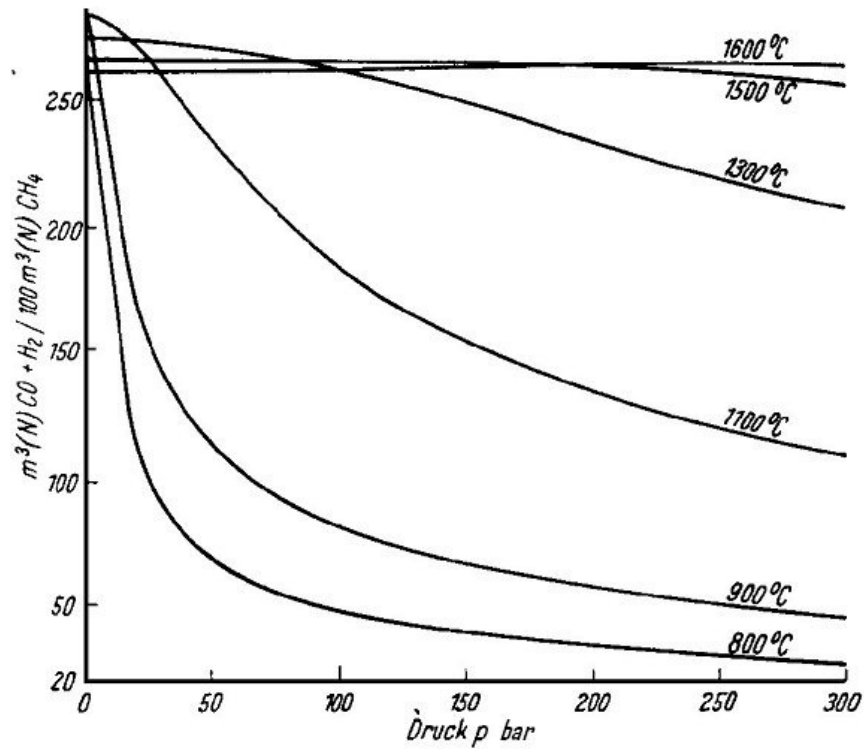


Abb. 2.1: Methanumsatz der Dampfreformierung in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen [5]

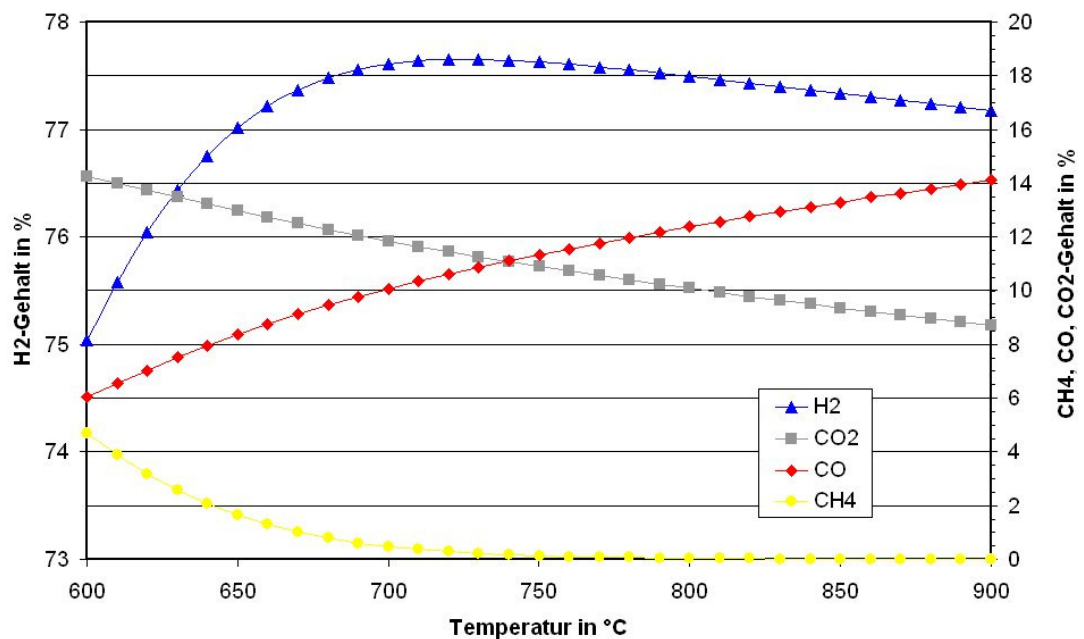
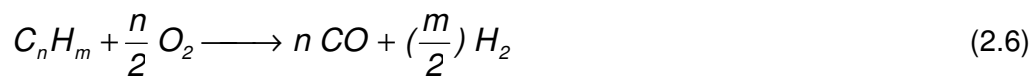


Abb. 2.2: Gleichgewichtszusammensetzung eines trockenen Reformatgases in Abhängigkeit von der Temperatur für die Dampfreformierung von Methan bei einem S/C-Verhältnis von 4 und einem Druck von  $p = 1,3$  bar (Gleichgewichtssimulation mit Softwarepaket Factsage®).

Die Effektivität des Dampfreformierungsprozesses wird im Wesentlichen durch die Realisierung optimaler Wärmeübertragungsbedingungen, von der Beheizung an den Prozessgasstrom und der optimalen Nutzung der aktiven Oberfläche der zum Einsatz kommenden Katalysatoren bestimmt.

### 2.1.2 Partielle Oxidation

Die partielle Oxidation (POX) von Kohlenwasserstoffen ist eine unvollständige Verbrennung, da brennbare / oxidierbare Stoffe entstehen.



Es können besonders die schwer verdampfbaren, höheren Kohlenwasserstoffe komplett umgesetzt werden. Ohne Katalysator wird das Gleichgewicht der partiellen Oxidation im Reformer bei 1350 °C bis 1500 °C erreicht. Unter 900 °C können die Gleichgewichtswerte (siehe Abb. 2.3) nur durch den Einsatz von Katalysatoren bei der dann als Catalytic Partial Oxidation (CPO) bezeichneten Reaktion oder durch eine lange Verweildauer bei hohen Temperaturen erzielt werden [11].

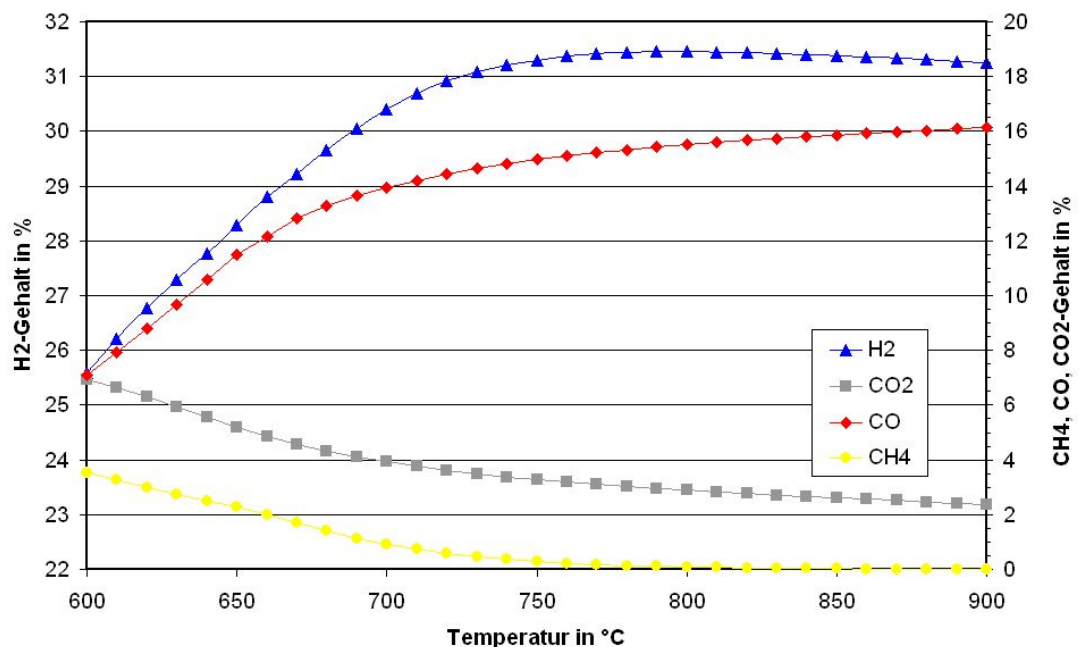


Abb.2.3: Gleichgewichtszusammensetzung eines trockenen Reformatgases in Abhängigkeit von der Temperatur für die katalytische partielle Oxidation von Methan bei einem Luftverhältnis  $\lambda = 0,36$  und einem Druck von  $p = 1,3$  bar (Gleichgewichtssimulation mit Softwarepaket Factsage®).

Der kommerzielle Einsatz von Katalysatoren wie z.B. Nickel in Kombination mit Aluminiumoxid kann durch Kohlenstoffablagerung (Rußbildung) nach der Bourdoard - Reaktion (2.7) oder der Methanzerersetzung (2.8) gefährdet werden.



Kohlenstoffablagerungen sind jedoch durch ein geeignetes Reaktordesign vermeidbar. Dabei ist auf eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Reaktor innerhalb des angestrebten Reaktionstemperaturfensters zu achten. Zonen zu niedriger Temperaturen im Reaktorraum begünstigen die Reaktionen (2.7) und (2.8) denen in ihrer Umkehrung in Zonen zu hoher Temperaturen ein Abbaupotential der Kohlenstoffablagerungen zugebilligt wird [11].

Die Hauptreaktion (2.6) der partiellen Oxidation ist exotherm und wird durch die unterstöchiometrisch zugegebene Sauerstoffmenge bestimmt. Deren Menge wird über das molare Verhältnis von  $O_2 / C$  im eingesetzten Kohlenwasserstoff angegeben. Für die nichtkatalytische partielle Oxidation liegt dieses Verhältnis bei 0,5 bis 0,6 [21]. Unterhalb dieser Grenze verstärkt sich bei nicht gleichmäßiger Vermischung der zur Oxidation bestimmten unterstöchiometrischen Luftmenge mit dem Erdgas in der Verbrennungszone die Kohlenstoffbildung. Es kommt zur Pyrolysereaktion der Kohlenwasserstoffe mit Bildung von Etyhlen in der Verbrennungszone. Etyhlen ist dabei der Ausgangspunkt für die Rußbildung, wie in einem vereinfachten Modell in Abb. 2.4 dargestellt ist [21].

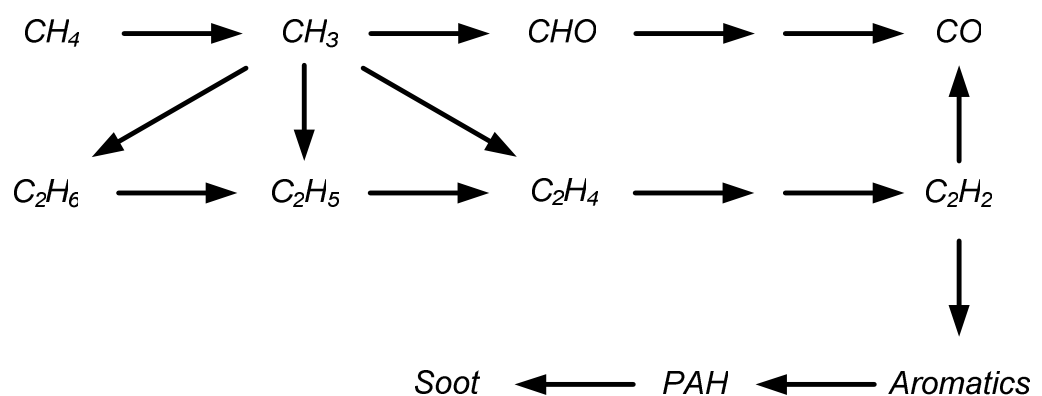


Abb. 2.4: Vereinfachtes Modell der Bildung von Ruß. [21]

Eine externe Beheizung der POX ist nicht notwendig, was ein sehr gutes Lastwechselverhalten des Prozesses bedingt. Die gegenüber der Dampf-

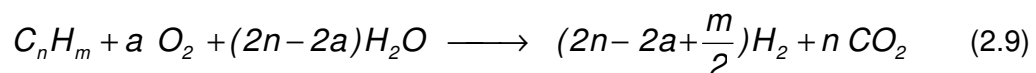


reformierung insgesamt geringere Wasserstoffausbeute bildet den Nachteil der POX.

Um einen Temperaturanstieg im Reaktor zu vermeiden wird häufig Wasserdampf zugeführt, so dass die endotherme Dampfreformierung (2.1) zusätzlich stattfindet. Durch diese Maßnahme kann eine ausgeglichene Wärmebilanz erzielt werden. Dies wird als autotherme Reformierung bezeichnet.

### 2.1.3 Autotherme Reformierung

Die autotherme Reformierung stellt eine Verknüpfung zwischen katalytischer partieller Oxidation (POX, CPO) und der Dampfreformierung (STR) dar. Dem Prozess wird durch die exotherme partielle Oxidation die notwendige thermische Energie für die Dampfreformierung zugeführt. Der dafür notwendige Sauerstoff wird unterstöchiometrisch zugegeben, so dass die Oxidation des Kohlenwasserstoffes z.B. Erdgas nicht vollständig verläuft und der Hauptanteil im Anschluss durch Dampfreformierung umgesetzt werden kann. Die Hauptreaktionsgleichungen sowie die Reaktionseigenschaften der Teilprozesse sind unter 2.1.1 und 2.1.2 aufgeführt. Eine allgemeine Darstellung für die autotherme Reformierung von Kohlenwasserstoffen ergibt sich aus der Gleichung (2.9).



Die technische Umsetzung der autothermen Reformierung erfolgt entweder aufgeteilt in separate Reaktionszonen die nach den oben genannten Teilprozessen miteinander verkoppelt werden oder bei simultanem Ablauf von partieller Oxidation und Reformierung in einer einzelnen Reaktionszone. Dafür sind in der Literatur verschiedenste Reaktorbeispiele dargestellt. Es wird z.B. der Wärmeinhalt des erzeugten Reformatgasstromes zur Vorwärmung der Eduktgasströme genutzt oder der Dampf dem Prozess erst nach der Aufheizung des Reaktors durch die partielle Oxidation zugeführt [14, 13].

Die autotherme Reformierung kommt in der Praxis oft beim Umsatz höherer, flüssiger Kohlenwasserstoffe zur Anwendung. Diese werden durch den Reaktionsschritt der partiellen Oxidation komplett aufgespalten und liegen für den Reformierungsschritt als  $CH_4$  vor. Dabei kommen für die partielle Oxidation z.B. Pd – Pt – Katalysatoren auf  $Al_2O_3$  - Trägern und für die anschließende Dampfreformierung Pt – Rh – Katalysator zum Einsatz [12, 44].

Für den Umsatz von Erdgas im industriellen Maßstab durch simultan ablaufende Teilprozesse der autothermen Reformierung finden multifunktionale Katalysatoren z.B. auf Ni Basis Anwendung [15].

Der im Vergleich zur extern beheizten Dampfreformierung geringere apparative Aufwand steht der geringen Wasserstoffausbeute von maximal 50 % gegenüber. Die am Beispiel der Umsetzung von Erdgas für das S/C Verhältnis von 2, bei einem Luftverhältnis  $\lambda = 0,21$  und für einen Druck von  $p = 1,3$  bar errechneten Gleichgewichtszusammensetzungen sind in Abb. 2.5 dargestellt.

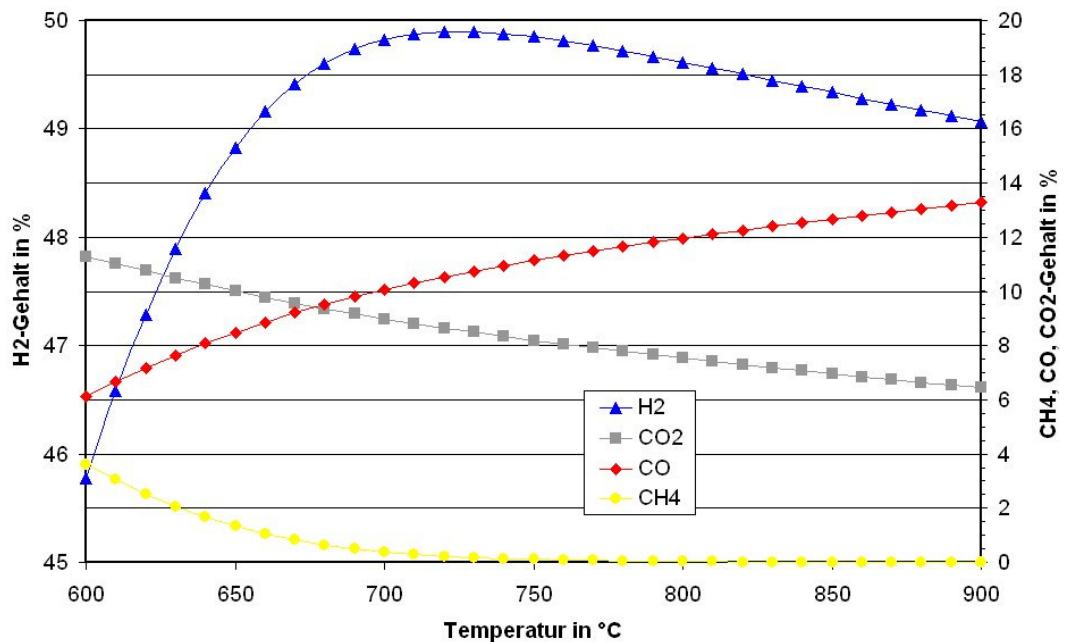


Abb. 2.5: Gleichgewichtszusammensetzung eines trockenen Reformatgases in Abhängigkeit von der Temperatur für die autotherme Reformierung von Methan bei einem S/C Verhältnis von 2, einem Luftverhältnis  $\lambda = 0,21$  und einem Druck von  $p = 1,3$  bar (Gleichgewichtssimulation mit Softwarepaket Factsage®).

Die Rußbildung wird dabei von der angebotenen Sauerstoffmenge, der Temperatur, dem Druck, der Durchmischung und der Anwesenheit von Katalysatoren bestimmt. Das molare Verhältnis von  $O_2/C$  wird dabei für katalytische oder nichtkatalytische Reaktionsführung der partiellen Oxidation angepasst. Die theoretische Grenze des S/C Verhältnisses für die Rußbildung bei der Dampfreformierung von Methan ist in Abb. 2.6 bei verschiedenen Drücken für minimale einstellbare Dampfverhältnisse in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt.

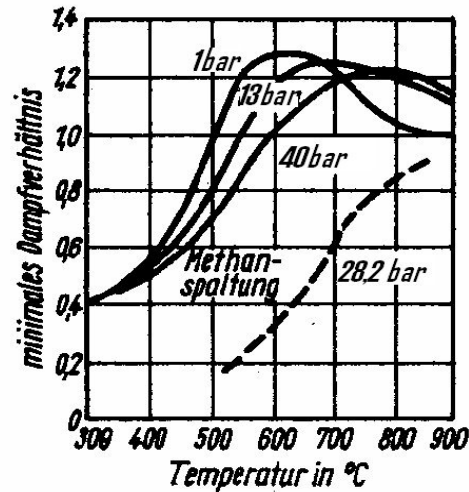


Abb. 2.6: Theoretische Grenzkurven der Rußbildung aus Methan bei verschiedenen Drücken für minimale einstellbare S/C Verhältnisse in Abhängigkeit der Temperatur [31]

## 2.2 Verfahren zur CO - Reinigung von wasserstoffreichem Gas

Die Notwendigkeit der CO - Reinigung ergibt sich aus der katalytischen Umsetzung von CO zu  $\text{CO}_2$  an der Anode der PEMFC. Durch Kohlenmonoxid wird zudem der Anodenkatalysator irreversibel deaktiviert [45] wie in Tab. 2.1 dargestellt.

Tab. 2.1: gemessene Zellspannungen von PEMFC Einzelzellen in Abhängigkeit der CO - Konzentration im Reformatgas, ermittelt bei Stromdichten von jeweils 400  $\text{mA}/\text{cm}^2$  [9]

CO im Reformat in ppm	Spannung in mV bei Stromdichte gleich 400 $\text{mA}/\text{cm}^2$	Spannung in mV bei Stromdichte gleich 400 $\text{mA}/\text{cm}^2$
	Anodenkatalysator Pt	Anodenkatalysator Pt/Ru
0	700	690
5	600	640
20	280	600
95	180	540
316	-	360
962	-	290 (extrapoliert)

Da möglichst nur die Anodenreaktion der PEM - Brennstoffzelle katalysiert werden soll, muss der CO-Gehalt des Reformatgases vor dem Eintritt in die Brennstoffzelle auf ein Minimum ( $< 10$  ppm) reduziert werden. Dies geschieht stufenweise durch die Wassergas - Shift - Konvertierung (WGS) und eine sich anschließende CO - Feinreinigung durch selektive Oxidation (SelOx), auch als Preferential Oxidation (PROX) bezeichnet.

Alternative CO-Feinreinigungsverfahren stellen z.B. die Methanisierung und Membrantrennverfahren dar, die nur kurz dargestellt werden.

Um der Problematik der CO - Anfälligkeit der Anodenkatalysatoren an PEM - Membranen zu begegnen, wird die Entwicklung von Hochtemperatur - Membran - Elektrodeneinheiten (HT-MEA) vorangetrieben. Diese speziellen Membranen können bei Temperaturen von 120 bis 200°C arbeiten und weisen dabei eine verbesserte CO - Toleranz auf. Als Beispiel hierfür ist die Membran Celtec® - P1000 auf Basis eines Hochtemperaturpolymers (Polybenzimidazol - PBI) mit Phosphorsäure zu nennen [25]. In einem Arbeitsbereich zwischen 160 und 180°C konnte für diese HT-MEA eine CO Toleranz bis zu 50.000 ppm gezeigt werden. Dabei wurde eine Langzeitstabilität von 18.000 h bei einer Degradation von 6  $\mu\text{V/h}$ , unter Verzicht auf die Befeuchtung der Medienströme, erreicht. In der Praxis haben diese Ergebnisse noch nicht zu einer generellen Anwendung von HT - MEA beim Bau von PEM - Brennstoffzellen geführt. Der Einsatz von HT - MEA erfordert eine Anpassung der Materialien an die höheren Einsatztemperaturen, eine Umstellung der Betriebsregime und der Kühlung der PEM - Brennstoffzellen. Bisher schränken exklusiv vergebene Nutzungsrechte die Anwendung dieser Technologie ein [46]. Der Einsatz von HT - MEA oben genannter Parameter vereinfacht den Gasaufbereitungsprozess von wasserstoffreichem Reformatgas wesentlich. Die im nachfolgenden beschriebenen CO – Feinreinigungsstufen der selektiven Oxidation (SelOx) werden damit im Prozess nicht mehr benötigt. Eine Zielrichtung der PEM - Brennstoffzellenentwicklung liegt damit im Einsatz von Membran - Elektrodeneinheiten hoher CO - Toleranz.

### 2.2.1 CO-Konvertierung

Die homogene Wassergasreaktion wird oft auch als Wasser - Gas - Shift-Konvertierung, kurz CO - Konvertierung oder auch Shift - Konvertierung bezeichnet. Die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserdampf führt dabei zur Bildung von Kohlendioxid sowie zur Erhöhung des Wasserstoffgehaltes des Reformatgases.

Die CO-Konvertierung erfolgt allein nach dem Gleichgewicht (2.4).

Um die Reaktionskinetik zu verbessern, erfolgt die Shift - Konvertierung an einem heterogenen Katalysator. Da die Reaktion exotherm verläuft, ist die Gleichgewichtskonstante umso größer, je niedriger die Reaktionstemperatur liegt. Die Reaktionstemperatur kann aber meist nicht unter 200°C gesenkt werden, da abhängig vom Katalysatortyp bestimmte Temperaturfenster eingehalten werden müssen und eine niedrigere Reaktionstemperatur mit einer Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit einhergeht. Die Temperaturabhängigkeit der CO - Konvertierung ist aus Abb. 2.7 ersichtlich.

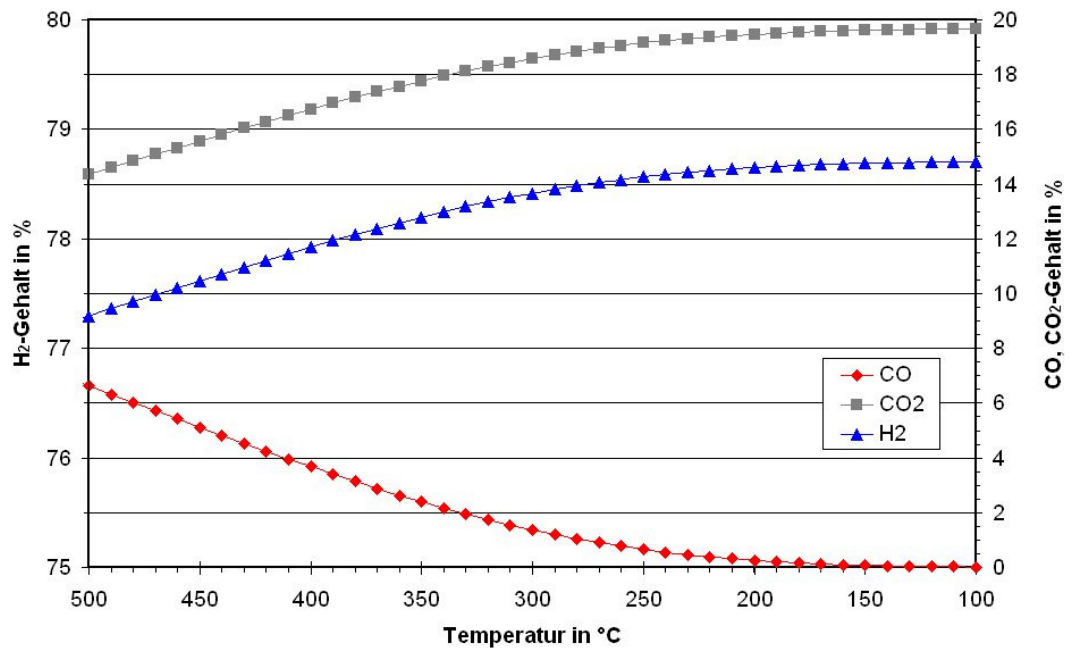


Abb. 2.7: Temperaturabhängiges Gleichgewicht der CO-Konvertierung, Zusammensetzung des trockenen Gases; Edukte: Reformat aus Methan und Wasserdampf (S/C-Verhältnis von 3) mit der Zusammensetzung: CH<sub>4</sub> 1,29 Vol%, CO 8,62 Vol%, CO<sub>2</sub> 7,19 Vol%, H<sub>2</sub> 54,60 Vol%, H<sub>2</sub>O 28,30 Vol%, Reformertemperatur von 700 °C und -druck 1,8 bar [6]

Der Reaktionsdruck hat keinen Einfluss auf das Reaktionsgleichgewicht, da durch die Reaktion keine Molenzahländerung auftritt.

$$K_p(t) = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} \quad (2.7)$$

Neben der Reaktionstemperatur bietet der Dampfgehalt noch eine zusätzliche Möglichkeit, den Reaktionsumsatz zu variieren. Bei höheren Dampfgehalten steigt gemäß Gleichung (2.7) der Umsatz an Kohlenmonoxid. Man unterscheidet nach der Arbeitsweise der Katalysatoren zwischen der Hochtemperaturkonvertierung (HT)

und der Niedertemperaturkonvertierung (TT). Als Hochtemperaturkonvertierung bezeichnet man die Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Wasserdampf bei Temperaturen von ca. 350 - 400°C. Aufgrund der Lage des Reaktionsgleichgewichtes bei diesen Temperaturen kann auch unter erhöhter Dampzufuhr CO nicht komplett aus dem Prozess entfernt werden. Einsatz bei der Hochtemperaturkonvertierung im großtechnischen Maßstab finden Katalysatoren auf Eisen-Basis und Cobalt - Molybdän - Basis.

Die Niedertemperaturkonvertierung findet bei Temperaturen von 200 - 250°C statt. Die geringere Reaktionsgeschwindigkeit bei diesen Temperaturen bedingt eine geringere Umsetzung des Kohlenmonoxids. Durch die größere Gleichgewichtskonstante in diesem Temperaturbereich wird weniger Wasserdampf für vergleichbare CO-Umsetzungen gegenüber der Hochtemperaturkonvertierung benötigt. Die Materialanforderungen verringern sich durch die niedrigeren Arbeitstemperaturen. Als Katalysatoren dienen neben Kombinationen wie Cu/Zn/Al [29] teilweise auch Kupferoxid ebenso wie die Edelmetalle Au, Pt auf Trägermaterialien wie z.B.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{CeO}_2$ . [26, 27, 28] In den meisten technischen Anwendungsfällen kommen für die HT- und TT- Shift Konvertierungsstufen auf Grund der Austauschbarkeit jeweils die gleichen Katalysatortypen zum Einsatz.

### **2.2.2 CO-Feinreinigung**

Bei entsprechender Betriebsführung der Reaktion kann der CO - Gehalt im wasserstoffreichen Gas mit Hilfe der CO - Konvertierung auf ca. 0,4 Vol% gesenkt werden. Für den funktionssicheren Dauerbetrieb von PEM - Brennstoffzellen stellt das nach gegenwärtigem Stand der Entwicklung eine zu hohe Belastung dar [45]. Deshalb muss sich aus bereits erwähnten Gründen eine CO - Feinreinigung anschließen. Neben den nachfolgend dargestellten Verfahren sind noch weitere wie z.B. Druckwechseladsorption [39] bekannt, die vor allem im großtechnischen Maßstab zur Anwendung kommen und daher hier nicht behandelt werden sollen.

## Selektive Oxidation

Die selektive Oxidation (SelOx) oder preferential oxidation (PROX) bezeichnet die katalytische, exotherme Umsetzung von Kohlenmonoxid mit Sauerstoff zu Kohlendioxid.



Systembedingt wird dabei gleichzeitig ein Anteil an  $H_2$  des Reformatgases zu  $H_2O$  oxidiert.



Zielsetzung für die Selektivität dieser CO - Feinreinigungsstufe ist deshalb die Unterdrückung der Wasserstoffoxidation. Die bei niedriger Temperatur durchgeführte katalytische Umsetzung des CO mit Luftsauerstoff lässt sich über das Luftverhältnis (2.10) einstellen.

$$\lambda = \frac{\dot{n}_{O_2}}{2 \cdot \dot{n}_{CO}} \quad (2.10)$$

Das Verhältnis von umgesetztem CO und  $H_2$  ist vom Katalysator und dessen aktiver Oberfläche abhängig. Es wurden verschiedene Katalysatoren ausgehend von Pt, Pt/Ru, Au bis hin zu Ru, Rh und Cu auf verschiedenen Trägermaterialien wie  $Al_2O_3$ ,  $\alpha-Fe_2O_3$ ,  $CeO_2$ , in unterschiedlichen Geometrien wie Füllkörper für Schüttungen oder Monolithen, bei verschiedenen Gaszusammensetzungen und Luftverhältnissen experimentell untersucht und in der Literatur dargelegt [32-35].

Die selektive Oxidation kann ebenfalls am Anodenkatalysator der PEM – Brennstoffzelle stattfinden. Dies wird in der Praxis mit Hilfe gezielter Luftzudosierung durchgeführt und in der Literatur als Air - Bleed bezeichnet [45]. Nachteil dieser Vorgehensweise ist eine starke Einschränkung der Lebensdauer der PEM - Brennstoffzellen.

Die Einhaltung der Reaktionsgeschwindigkeit der selektiven Oxidation ist ebenfalls bestimmend für den zu erzielenden CO Umsatz, da sich an die Oxidationsreaktion eine Kohlenmonoxidbildung nach der umgekehrten CO-Konvertierungsreaktion, der so genannten Reverse - Water - Gas - Shift Reaktion (RWGS), anschließen kann. Außerdem ist die Methanbildung als Nebenreaktion zu vermeiden, da sie ebenfalls den vorhandenen Wasserstoff gemeinsam mit Kohlenmonoxid exotherm umsetzt.

Für die Reaktionsbedingungen der PROX wie Temperatur, Raumgeschwindigkeit und  $O_2/CO$  Verhältnis wurden für auf Pt basierende Katalysatoren in der Literatur

(Tab. 2.2) und im experimentellen Anlagenbetrieb folgende Abhängigkeiten gefunden.

Tab. 2.2: Zusammenfassung von Auswirkungen wichtiger Prozessbedingungen auf die selektive Oxidation von CO auf der Basis von Pt-Katalysatoren [17]

	Selektivität (O <sub>2</sub> - Reaktion mit CO)	CO - Umwandlung
Prozesstemperatur (T)	umgekehrtes Verhältnis	umgekehrtes Verhältnis
Raumgeschwindigkeit (VHSV)	unverändert	umgekehrtes Verhältnis
O <sub>2</sub> /CO Verhältnis	umgekehrtes Verhältnis	Anstieg auf ein Maximum, dann Verringerung

Mit ansteigender Reaktionstemperatur am Katalysator sinkt der CO - Umsatz gegenüber der Wasserstoffoxidation und damit die gewünschte Selektivität. Die Reaktoreintrittstemperatur ist daher niedrig, möglichst nahe der Kondensationstemperatur von Wasserdampf, bei den sich einstellenden Druckbedingungen im Reaktor zu halten. Mit steigender Raumgeschwindigkeit ausgehend von Werten bei 20000 h<sup>-1</sup> bis hin zu 80000 h<sup>-1</sup> macht sich die dann zu kurze Verweilzeit an der reaktiven Schicht des Katalysators negativ bemerkbar. Der CO - Umsatz sinkt bei ansteigendem Sauerstoffverbrauch zu Gunsten der Wasserstoffoxidation. Limitiert wird das Absenken der Raumgeschwindigkeit durch die dann einsetzende RWGS - Reaktion. Bei zu großem O<sub>2</sub>/CO Verhältnis reagiert der überschüssige Sauerstoff mit dem Wasserstoff, die Reaktionstemperatur steigt, was wiederum zu verstärkter RWGS - Aktivität bei geringen Raumgeschwindigkeiten führt und einen Anstieg der CO-Konzentration zu Folge hat. Aus dem chemischen Gleichgewicht (2.11) ist ersichtlich, dass eine Druckerhöhung positiv auf den Kohlenmonoxidumsatz wirkt, sich aber aufgrund hoher Gleichgewichtskonstanten nur unwesentlich auswirkt.

$$K_p = \frac{p_{CO_2}^2}{p_{CO}^2 \cdot p_{O_2}} \quad (2.11)$$



## Methanisierung

Die Methanisierung von  $\text{CO}_2/\text{CO}/\text{H}_2$  - Gasgemischen erfolgt durch die Reaktionen (2.12) und (2.13). Die Reaktionsumsätze steigen mit der Erhöhung des Gesamtdruckes (2.14). Der Nachteil dieser Reaktionen liegt im Umsatz von Wasserstoff.



Nach (2.13) ergibt sich die Gleichgewichtskonstante nach den Volumenanteilen  $\psi$  der Komponenten und dem Gesamtdruck zu:

$$K_p = \frac{\psi_{\text{CO}} \cdot \psi_{\text{H}_2}^3}{\psi_{\text{CH}_4} \cdot \psi_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot p_{\text{ges}}^2 \quad (2.14)$$

In großtechnischen Verfahren wird die Methanisierung bei ca. 300 °C an hochaktiven Ni - Katalysatoren realisiert. Ebenfalls zum Einsatz kommen  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  - oder auch Ru - Katalysatoren für die CO-Feinreinigung von Reformatgas für Brennstoffzellen. Interessant wird der Einsatz der Methanisierung als CO – Feinreinigungsstufe für PEM - Brennstoffzellen, wenn deren Katalysatoren empfindlich gegenüber Ammoniak sind. Stickstoff wird, bedingt durch Luftzusatz, bei der selektiven Oxidation eingetragen. Über eine Methanisierungseinheit sind CO-Restgehalte unter 20 ppm realisierbar [18].

## Membrantrennverfahren

Membrantrennverfahren beruhen auf der selektiven Transmissivität von Membranmaterialien für unterschiedliche Moleküle, wobei die effektivsten Membranen auf Palladium basieren und deshalb sehr teuer sind. Sie bedingen für CO - Abtrennung aus Gasströmen zudem ein hohes Druckniveau von bis zu 10 bar, können aber CO komplett bis an die Nachweisgrenze aus dem Prozess entfernen. Eine Druckerhöhung bis in den genannten Bereich stellt für die Reformatgasaufbereitung von PEM - Brennstoffzellen einen entscheidenden Nachteil dar. Anwendung finden Membrantrennverfahren jedoch bei der Methanolreformierung, da bei einem Temperaturniveau von unter 300 °C kostengünstige Metallmembranen zum Einsatz kommen können. Poröse Keramikmembranen werden ebenfalls

erfolgreich zur Abtrennung von CO aus einem wasserstoffhaltigen Gas eingesetzt [16].

### 2.3 Modellierung von Reformersystemen

In einer Reihe bisher veröffentlichter Arbeiten liegen die Schwerpunkte zumeist in der Betrachtung von speziellen Gesamtsystemen d.h. mit integrierter Brennstoffzelle. Dabei werden die verschiedenen Gaserzeugungsverfahren in Kombination mit der CO-Konvertierung und -Feinreinigung (siehe Abschnitt 2.1) mit Hilfe von Werkzeugen wie z.B. MATLAB®, Simulink® oder Aspen® modelliert [41, 42, 47].

Nach vorangestellter Simulationsrechnung zum Energieverbrauch von Einfamilienhäusern über den Jahresgang werden in [41] die Verfahren autotherme Reformierung und Dampfreformierung für diese Leistungsklasse modelliert. Beide Verfahren werden mit anschließender CO-Konvertierung jeweils in Kombination mit den Feinreinigungsverfahren selektive Oxidation oder Methanisierung simuliert. Die Verfahren werden gegenübergestellt und bewertet. Als Ergebnis der Untersuchungen wird die Dampfreformierung bei 600 °C in Kombination mit einer einzelnen, bei 270 °C arbeitenden, CO - Konvertierungsstufe und auf gleichem Temperaturniveau liegender Methanisierung favorisiert. Es wird die Entwicklung dreier Generationen von Prototypen mit integrierter PEM - Brennstoffzelle beschrieben. In [42] wird die Verfahrensanalyse verschiedener Wasserstofferzeugungsverfahren aus energetischer Sicht immer gemeinsam mit CO - Konvertierung und – Feinreinigung sowie der PEM - Brennstoffzelle betrachtet. Dabei wurde die Modellierung des jeweiligen Gaserzeugungsprozesses ohne experimentelle Grundlagen für die Verifizierung der Ergebnisse durchgeführt. Die Effektivität der vorher einzeln im Modell optimierten Verfahren wird in Verbindung mit dem Modell einer PEM - Brennstoffzelle einer elektrischen Leistung von 1,5 kW analysiert. Dabei erweist sich die Dampfreformierung als das effektivste Wasserstofferzeugungsverfahren für den Betrieb der PEM - Brennstoffzelle. Die höchsten elektrischen Wirkungsgrade werden im Teillastbereich erzielt. Bis 70 % der elektrischen Nettoleistung lässt sich das modellierte System effektiv betreiben, darüber hinaus fällt der elektrische Wirkungsgrad stark ab.

In [47] wird ein Modell für die Berechnung des dynamischen Verhaltens der Dampfreformierung mit angeschlossener CO - Konvertierung und CO – Fein-

reinigung über selektive Oxidation bei Lastwechsel dargestellt. Gezeigt werden die berechneten Ergebnisse für die Änderung der Volumenströme mit einhergehender Änderung des Gesamtdruckes sowie die Änderung der Gaszusammensetzungen. Die Ergebnisse des dynamischen Modells kommen zu guter Übereinstimmung mit den zur Verifizierung benutzten Messergebnissen eines Gaserzeugungssystems mit einem angegebenen Leistungsbereich bis 2,5 kW.

Die Veröffentlichung unter [40] bezieht sich auf ein Dampfreformierungssystem einer speziellen, im Leistungsbereich von 1 – 50 kW skalierbaren Konstruktion. Es wird das Dampfreformierungsverfahren mit integrierter CO - Konvertierung und CO - Feinreinigung als Gesamtsystem mit einem auf der autothermen Reformierung basierenden Gesamtsystem verglichen. Dabei wird die autotherme Reformierung aufgrund ihres geringeren Wirkungsgrades und in Bezug auf die PEM – Brennstoffzellenleistung ungenügenden Ausnutzungsgrades des eingesetzten Brennstoffes verworfen.

In den Modellrechnungen der Arbeit [43] wird die endotherme Dampfreformierung als Verfahren mit externer Energiezufuhr einer Dampfreformierung mit zusätzlicher interner Energiezufuhr gegenübergestellt. Die interne Energiezufuhr wird durch die Oxidation von Methan mit Hilfe der Zusetzung von Luft direkt in den Dampfreformierungsprozess realisiert. Aufgrund der zu geringen Wasserstoffausbeute von nur 65 % gegenüber 77 % bei annähernd gleichem energetischen Wirkungsgrad wird die zusätzliche innere Energiezufuhr für das Dampfreformierungsverfahren verworfen.

In allen analysierten Arbeiten wurde das Dampfreformierungsverfahren als der effektivste Weg zum Betrieb von stationären PEM - Brennstoffzellen auf der Basis gasförmiger Energieträger beschrieben.

Eine grundlegende Methodik zur energetischen Optimierung der Gasaufbereitung zur Versorgung von PEM - Brennstoffzellen wurde bisher nicht explizit beschrieben. Die Analyse der Wasserstofferzeugung für Brennstoffzellen, speziell der Dampfreformierung und nachfolgender CO - Gasreinigung erfolgte bisher nicht in aus energetischer Sicht definierten Modulen.

### 3 Zielsetzung und Aufgabenstellung

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung einer Methodik zur energetischen Modularisierung des Gasaufbereitungsprozesses für den Betrieb von dezentralen PEM - Brennstoffzellensystemen im kleinen und mittleren Leistungsbereich. Die energetisch effektive Anordnung von definierten Modulen innerhalb der Wasserstoffgaserzeugung bildet eine Grundlage für die Optimierung der Anlagenentwicklung dieser stationären Systeme zur Energieversorgung.

Eingangs sollen deshalb die Grundlagen der Wasserstoffgasaufbereitungs- und CO-Gasreinigungsverfahren aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen für diesen Anwendungsbereich dargestellt werden.

Auf der Basis der mathematischen Modellierung soll eine energetische Modularisierung des Gasaufbereitungsprozesses erfolgen.

Voraussetzung dafür ist die Modellierung und Analyse der einzelnen Prozessstufen auf der Basis von Masse- und Energiebilanzen. Dabei soll die theoretische Darstellung der Lösungsmethoden für die Bilanzgleichungen der einzelnen Prozessstufen auf das System Dampfreformierung und CO - Gasreinigung eingegrenzt sein. Es sollen die Bilanzmodelle von Modulen verallgemeinert dargestellt werden. Für die Bestimmung von Modulen speziell für die Reformatgasaufbereitung von PEM - Brennstoffzellenanlagen ist die genaue Analyse der notwendigen chemischen Prozesse und deren Energie- und Stoffströme notwendig.

Zur Einschränkung der Modellierung ist die Reaktionskinetik der ablaufenden katalytischen Reaktionen nicht Gegenstand der Berechnungen. Die Bilanzmodelle sollen als Grundlage für die Berechnung der energetischen Parameter für die Nutzung der graphischen Pinchmethode dienen.

Durch Verknüpfung der definierten Module sollen Prozessvarianten der Reformatgasaufbereitung gebildet werden. Parameter zur energetischen Bewertung der Prozessvarianten sind zu definieren. Die graphische Pinchmethode dient dabei der Analyse der Prozessvarianten und soll dem vorliegenden Prozess angepasst werden. Eine Eingrenzung energetisch optimierter Prozessvarianten der Wasserstoffgasaufbereitung muss unter Nutzung interner Energie- und Stoffströme erfolgen.

Die vorzuschlagende Methodik soll allgemein zur energetischen Bewertung auf verfahrenstechnisch ähnliche Gasaufbereitungsprozesse anwendbar sein, wie z.B. autotherme Reformierung und partielle Oxidation.

Abschließend wird anhand von Daten aus dem statischen Versuchsbetrieb einer PEM - Brennstoffzellenanlage vom Typ Inhouse 4000 die während der Inbetriebnahmephase gewonnen wurden, die Übereinstimmung der Messergebnisse mit der Modellierung ausgewählter Module geprüft.

## 4 Methodik der Modularisierung

Die Aufspaltung des Gesamtsystems der Dampfreformierung mit anschließender CO-Feinreinigung in einzelne Module führt zur Vereinfachung von energetischer Auslegung und Anlagenplanung. Die Module sind in ihrem Funktionsumfang auf zusammengehörige thermische und chemische Prozessschritte eingeschränkt. Die Module sind klar in ihrer Reihenfolge im Gesamtsystem definierbar. Für die Bestimmung von Modulen speziell für die Reformatgasaufbereitung von PEM - Brennstoffzellenanlagen ist die genaue Analyse der notwendigen chemischen Prozesse und deren Energie- und Stoffströme notwendig. Die energetische Modularisierung der Prozessschritte und Anordnung der Module folgt einer nachvollziehbaren Methodik.

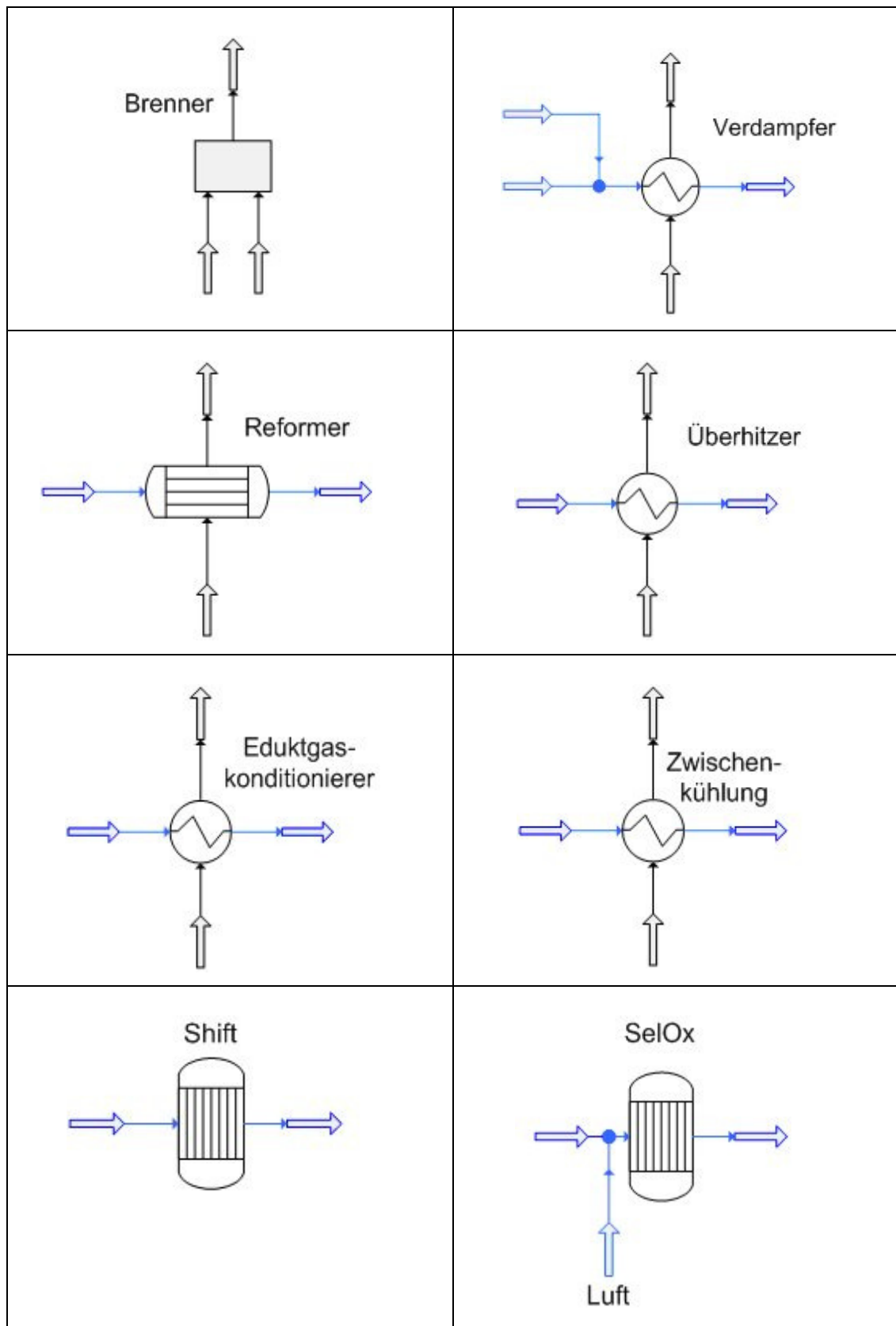
### 4.1 Definition von Modulen

Für den in dieser Arbeit verwendeten Begriff Modul soll folgende Definition gegeben werden. Als Module werden Bauteile / Reaktoren verstanden, die eine abgegrenzte Aufgabe innerhalb des Gesamtprozesses erfüllen. Innerhalb eines Moduls wird ein Edukt - Stoffstrom in einen Produkt - Stoffstrom umgewandelt. Die Umwandlung erfolgt durch eine endotherme oder exotherme chemische Reaktion. Eine Umwandlung kann auch durch Änderung der physikalischen Enthalpie gekennzeichnet sein. Die Abgrenzung eines Moduls erfolgt daher in erster Linie nach energetischen Gesichtspunkten. Die Voraussetzung der Identifizierung von Modulen ist die Analyse des chemischen Prozessablaufes. Die für die Umwandlung der Edukte notwendigen chemischen Reaktionsstufen teilen den Prozess in seine Abschnitte ein.

Für die einzelnen Prozessschritte sind die Reaktionsenthalpien zu ermitteln und diese nach der Art der thermochemischen Reaktion in exotherm und endotherm zu trennen. Die Ordnung erfolgt nach der Größe der abzugebenden bzw. aufzunehmenden Energie und der Höhe der dazugehörigen Temperaturniveaus. Für jeden einzelnen so eingegrenzten Prozessabschnitt ergibt sich damit ein Modul welches in seiner Funktion genau den dazugehörigen Reaktionsschritt erfüllt. Für

den Dampfreformierungsprozess von Erdgas mit anschließender CO- Feinreinigung ergeben sich in erster Annäherung vereinfacht die in Tab. 4.1 dargestellten Module.

Tab. 4.1: Beispiele für Module im Dampfreformierungsprozess mit Gasreinigung



Die zunächst nach den oben genannten Kriterien vordefinierten Module werden nach der Analyse mit Hilfe der nachfolgend genannten Lösungsmethoden zu Varianten verknüpft.

## **4.2 Verknüpfung von Modulen**

Das Hauptziel der Verknüpfung von Modulen liegt aus energetischer Sicht vor allem in der optimalen Nutzung interner Energie- und Stoffströme. Dies ist eine Voraussetzung für die Steigerung des Anlagenwirkungsgrades und damit der Ausnutzung des gasförmigen Energieträgers. Die Optimierung der Wärme- und Stoffübergänge wird dabei zunächst innerhalb des Moduls realisiert. Durch die Verschaltung der Module ergeben sich Varianten des Anlagenaufbaus. Die Varianten bilden das Gesamtsystem. Deren Anordnung bietet die Möglichkeit Wärme- und Stoffübergänge weiter zu optimieren. Auf Seiten der Anlagenentwicklung sind diese Varianten einzeln zu optimieren und zu testen. Dies ermöglicht die parallele Testphase verschiedener Varianten in dafür jeweils angepasster Versuchsumgebung. Varianten sind frei für die Skalierung der Energie- und Stoffströme hin zu anderen Anlagengrößen. Es ergibt sich die Möglichkeit der Parallelschaltung bereits optimierter Varianten. D.h. die Anlagenleistung der Gasaufbereitung für PEM - Brennstoffzellenanlagen kann damit einfach verdoppelt bzw. vervielfacht werden. Die energetisch optimierten Varianten führen aus technischer Sicht zu einzelnen Baugruppen die durch physische Schnittstellen voneinander abzugrenzen und damit leicht austauschbar sind. Die damit einhergehende Optimierung der Anlagenbetreuung vor Ort führt zur Verringerung von Anlagenstillstandszeiten aufgrund des Service und damit zur Kostensenkung. Der Aufbau des Gesamtsystems aus einzelnen Baugruppen führt ebenso zur kostengünstigen Fertigung.

## **4.3 Bilanzierung**

In verfahrenstechnischer Hinsicht findet, als erste und wichtigste Methode zur Beurteilung energetischer und stofflicher Zusammenhänge in energietechnischen Anlagen, die Bilanzierung Anwendung. Unter Bilanzieren versteht man die



Anwendung des Erhaltungsprinzips für Masse oder Energie auf ein geeignet gewähltes Bilanzgebiet. Dabei gelten der Satz von der Erhaltung der Masse und der Erhaltungssatz der Energie, als erster Hauptsatz der Thermodynamik. [30]

Abgeleitet von diesen Grundsätzen werden Masse- und Energiebilanzierungen für das Gesamtsystem sowie dessen Module vorgenommen. Die dem Gesamtsystem zur Gasaufbereitung von PEM - Brennstoffzellenanlagen zum Ziel gesetzten Leistungsdaten werden in die Bilanzierungen eingesetzt. Aus der Analyse der Bilanzierungen werden die Schnittstellen der Module definiert. Das in der Regel zu Beginn der Anlagenentwicklung erstellte Verfahrensflussbild zur Anordnung der Module kann entsprechend optimiert werden. Aus der möglichen Anordnung der Module werden Varianten gebildet. Die damit gewonnenen Ergebnisse bilden die Grundlage zur technischen Auslegung des Gesamtsystems.

#### 4.3.1 Massebilanzen

Grundlage aller Massebilanzen bildet der Satz von der Erhaltung der Masse. Die Änderung der in einem System gespeicherten Gesamtmasse ist abhängig von den zeitlich veränderlichen Massenzu- und -abflüssen. Dies wird in der Gesamtmassenbilanzgleichung (4.1) wiedergegeben.

$$\frac{dm}{dt} = \dot{m}_{zu} - \dot{m}_{ab} = \sum \dot{m}_{i,zu} - \sum \dot{m}_{i,ab} \quad (4.1)$$

$m$  Masse des im System gespeicherten Fluids

$\dot{m}_{zu}$  Gesamtheit zufließender Massenströme

$\dot{m}_{ab}$  Gesamtheit abfließender Massenströme

Bei Prozessen mit Mischphasen können sich trotz konstanter Gesamtmasse die Komponentenmassen infolge chemischer Reaktionen ändern. Für jede Komponente kann deshalb eine eigene Massenbilanz nach (4.2) erforderlich werden.

$$\frac{dm_i}{dt} = \dot{m}_{i,zu} - \dot{m}_{i,ab} \quad (4.2)$$

mit  $i = 1 \dots N$

( $N = \text{Anzahl der Komponenten}$ )

Da sich die Gesamtmassenbilanz aus der Summe der Komponentenbilanzen ergibt, sind diese  $N+1$  Gleichungen nicht unabhängig. Meist wird zur Modellierung  $N-1$  Komponentenmassenbilanzen und die Gesamtmassenbilanz gewählt. [3]

Speichervorgänge von Massen können im vorliegenden Fall der gasdurchströmten Reaktoren bei hohen Raumgeschwindigkeiten als sehr schnell und damit gegenüber den langsameren thermischen Effekten als vernachlässigbar angenommen werden. Die Differentialgleichungen können damit durch einfache algebraische Gleichungen ersetzt werden. Daraus folgen dann unmittelbar die statischen Gleichungen.

$$0 = \dot{m}_{zu} - \dot{m}_{ab} \quad (4.3)$$

$$0 = \dot{m}_{i,zu} - \dot{m}_{i,ab} \quad (4.4)$$

### 4.3.2 Energiebilanzen

Eine Differenz zwischen der dem System zugeführten und der vom System abgegebenen Energie verursacht eine Änderung der im System gespeicherten Energie.

$$\frac{dE}{dt} = \dot{E}_{zu} - \dot{E}_{ab} \quad (4.5)$$

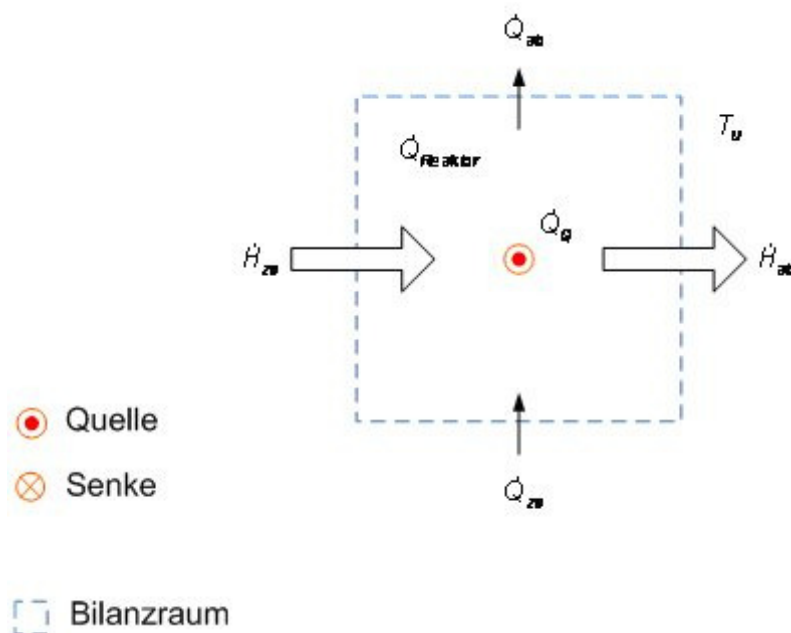


Abb. 4.1: Energiebilanz

Auftretende Energieströme sind bei offenen Systemen nach Abb. 4.1:

- den Stoffstrom begleitende Enthalpieströme,
- zugeführte und abgeführte Wärmeströme,
- abgeführte Verlustwärmeströme,
- durch chemische Reaktionen abgegebene und aufgenommen Wärmeströme.

Bei Prozessen mit ausschließlich übertragener Wärmeenergie wird die Energiebilanz vereinfacht zur Wärmebilanz:

$$\frac{dH}{dt} = \dot{Q}_{zu} - \dot{Q}_{ab} \quad (4.6)$$

Die rechte Seite der Energiebilanzgleichung enthält mit  $\dot{Q} = \sum \dot{Q}_i$ :

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^N \dot{m}_{i,zu} e_{i,zu} - \sum_{i=1}^N \dot{m}_{i,ab} e_{i,ab} + \dot{Q} + P \quad (4.7)$$

Festlegung:

$$\underline{P = 0}$$

- Dem System wird keine technische Leistung zugeführt.

Vernachlässigt werden potentielle sowie kinetische Energieanteile. Wird die für offene Systeme gebräuchliche spezifische Enthalpie  $h$  eingeführt, lässt sich die Gleichung (4.8) darstellen mit:

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{i=1}^N \dot{m}_{i,zu} h_{i,zu} - \sum_{i=1}^N \dot{m}_{i,ab} h_{i,ab} + \dot{Q} \quad (4.8)$$

Die linke Seite der Energiebilanzgleichung enthält den Speicherterm.

Die im Reaktor gespeicherte Energie setzt sich aus 2 Anteilen zusammen. Es wird vereinfacht angenommen, dass die Temperatur der Reaktorteile (Gehäuse, Einbauten, Katalysator) mit der des enthaltenen und damit auch der des ausströmenden Gases übereinstimmt.

$$E = E_R + E_F = m_R e_R + m_F e_F = m_R e_R + \sum_{i=1}^N m_i e_i \quad (4.9)$$

$E_R$  - die in den Reaktorteilen gespeicherte (Wärme-) Energie

$E_F$  - Energie des Fluids im Bilanzraum

Die Fluidenergie ist ihrerseits die Summe der Einzelenergien der  $N$  Mischphasenkomponenten. Aus der Zeitableitung der gespeicherten Energie (4.10)

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d(m_R e_R)}{dt} + \frac{d(m_F e_F)}{dt} = \frac{d(m_R e_R)}{dt} + \frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N m_i e_i \right) \quad (4.10)$$

ergibt sich bei Einführung der spezifischen Enthalpie  $h_R$  (für die Reaktorteile)

$$e_R = h_R \quad (4.11)$$

unter der Bedingung Reaktormasse  $m_R = \text{const}$ :

$$\frac{dE}{dt} = m_R \frac{dh_R}{dt} + \frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N m_i e_i \right). \quad (4.12)$$

Es wird festgelegt, dass die Zustandsänderungen isobar ablaufen:  $dp = 0$ .

Das Differential der Enthalpie  $dh_R$  wird durch  $c_{p,R} dT_{ab}$  ersetzt.

$$\frac{dE}{dt} = m_R \frac{dh_R}{dt} + \frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N m_i e_i \right) = m_R c_{p,R} \frac{dT_{ab}}{dt} + \frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N m_i e_i \right) \quad (4.13)$$

Das Fluid im Reaktor hat nach dem Black-Box-Prinzip den gleichen thermischen Zustand wie das ausströmende Gemisch  $e_i = h_{i,ab}$ .

$$\frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N m_i e_i \right) = \frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N m_i h_{i,ab} \right) = \sum_{i=1}^N \frac{dm_i}{dt} h_{i,ab} + \sum_{i=1}^N m_i \frac{dh_{i,ab}}{dt} \quad (4.14)$$

Das Differential der Enthalpie  $dh_{i,ab}$  wird durch  $c_{p,i,ab} dT_{ab}$  ersetzt:

$$\frac{d}{dt} \left( \sum_{i=1}^N m_i e_i \right) = \sum_{i=1}^N \frac{dm_i}{dt} h_{i,ab} + \frac{dT_{ab}}{dt} \sum_{i=1}^N m_i c_{p,i,ab} \quad (4.15)$$

Zusammenfügen und Umstellen der Gleichungen (4.8), (4.13) und (4.15) führt schließlich zur Gesamtenergiebilanz.

$$\left( m_R c_{p,R} + \sum_{i=1}^N m_i c_{p,i,ab} \right) \frac{dT_{ab}}{dt} + \sum_{i=1}^N \frac{dm_i}{dt} h_{i,ab} = \sum_{i=1}^N \dot{m}_{i,zu} h_{i,zu} - \sum_{i=1}^N \dot{m}_{i,ab} h_{i,ab} + \dot{Q} \quad (4.16)$$

Folgende Festlegung wird getroffen:

$$m_R \gg \sum_{i=1}^N m_i$$

- Die Gasmasse im Reaktor ist sehr klein im Vergleich zur Masse der Reaktorteile. Deshalb ist  $\left( \sum_{i=1}^N m_i c_{p,i,ab} \right) \frac{dT_{ab}}{dt}$  und  $\sum_{i=1}^N \frac{dm_i}{dt} h_{i,ab}$  vernachlässigbar.

Mit

$$\begin{aligned} h_{i,zu} &= c_{p,i} \Big|_{T_0}^{T_{zu}} (T_{zu} - T_0) \\ h_{i,ab} &= c_{p,i} \Big|_{T_0}^{T_{ab}} (T_{ab} - T_0) \end{aligned} \quad (4.17)$$

und  $\dot{Q} = \sum \dot{Q}_i$  ergibt sich Gleichung (4.16) zu:

$$m_R c_{p,R} \frac{dT_{ab}}{dt} = \sum_{i=1}^N \left[ \dot{m}_{i,zu} c_{p,i} (T_{zu}) T_{zu} - \dot{m}_{i,ab} c_{p,i} (T_{ab}) T_{ab} \right] - \sum_{j=1}^M \dot{Q}_{Q,j} + \sum_{k=1}^L \dot{Q}_k \quad (4.18)$$

Zur Bedeutung der Terme:

$$\sum_{j=1}^M \dot{Q}_{Q,j} = \sum_{j=1}^M \left( \frac{\Delta \dot{n}_i}{\nu_i} \Delta_r H \right)_j$$

- Pro Formelumsatz wird die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H$  frei oder benötigt, sodass sich die mit den Reaktionen  $j$  verbundene Summe der Quellwärmeströme ergibt.
- Die mit Volumenänderungen im System verbundenen Energieanteile sind vernachlässigbar.

$$\sum_{k=1}^L \dot{Q}_k = \sum_{k=1}^L (k A \Delta T_M)_k$$

- Dieser Term enthält sowohl unvermeidliche Wärmeverluste an die Umgebung, als auch die zur Beeinflussung der Bilanz nötigen Kühl- und Heizwärmeströme.

$$\underline{(m c_p)_R}$$

- Die thermische Masse des Reaktors verzögert bei großen Werten die Temperatúrausgleichsvorgänge. Das Verhältnis der zu- oder abgeführten Wärmemenge zur thermischen Masse bestimmt die Geschwindigkeit, mit der sich eine gewünschte Temperatur einstellt.

Die allgemeine dynamische Gesamtenergiebilanzgleichung lautet damit:

$$\begin{aligned} (m c_p)_R \frac{dT_{ab}}{dt} = & \sum_{i=1}^N [\dot{m}_{i,zu} c_{p,i} (T_{zu}) T_{zu} - \dot{m}_{i,ab} c_{p,i} (T_{ab}) T_{ab}] - \sum_{j=1}^M \left( \frac{\Delta \dot{n}_j}{\nu_j} \Delta_r H \right)_j + \\ & + \sum_{k=1}^L (k A \Delta T_M)_k \end{aligned} \quad (4.19)$$

Es handelt sich um eine gewöhnliche aber nichtlineare Differentialgleichung erster Ordnung, die nach der Ausgangstemperatur  $T_{ab}$  zu lösen ist. Die Nichtlinearitäten stecken in den Temperaturabhängigkeiten der Wärmekapazitäten, Reaktionsenthalpien sowie der Reaktionsgleichgewichte.

### Wärmeübertragung

Die zu- oder abgeführten Wärmeströme entstehen durch Wärmedurchgang infolge meist erzwungener Konvektion entsprechend der Bilanzskizze siehe Abb. 4.2. Der Wärmestrom zwischen zwei Stoffen mit konstanter Temperaturdifferenz wird durch Gleichung (4.20) vereinfacht beschrieben.

$$\dot{Q} = k A \Delta T \quad (4.20)$$

Die Vereinfachung ist sinnvoll, da so die Optimierung der Wärmedämmung oder der Wärmeübertragerfläche getrennt betrachten werden können. Der Wärmedurchgangskoeffizient ist neben der Geometrie auch von den Wärmeleitwiderständen und über diese von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Er muss deshalb jeweils für verschiedene Betriebszustände, d.h. unterschiedliche Gasmassenströme bestimmt werden.

Für die einzelnen Bilanzräume sind jeweils nur Ein- und Ausgangstemperaturen bekannt. Tatsächlich bildet sich ein Temperaturverlauf über der Reaktorlänge aus. Grenzen nun zwei Bilanzräume aneinander, so ist der übertragene Wärmestrom

wegen der unterschiedlichen Temperaturdifferenzen abhängig vom Ort. Ein Weg zur Lösung dieses Problems ist die Verwendung der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz:

$$\Delta T_M(\Delta T_{\text{groß}}, \Delta T_{\text{klein}}) = \frac{\Delta T_{\text{groß}} - \Delta T_{\text{klein}}}{\ln\left(\frac{\Delta T_{\text{groß}}}{\Delta T_{\text{klein}}}\right)} \quad (4.21)$$

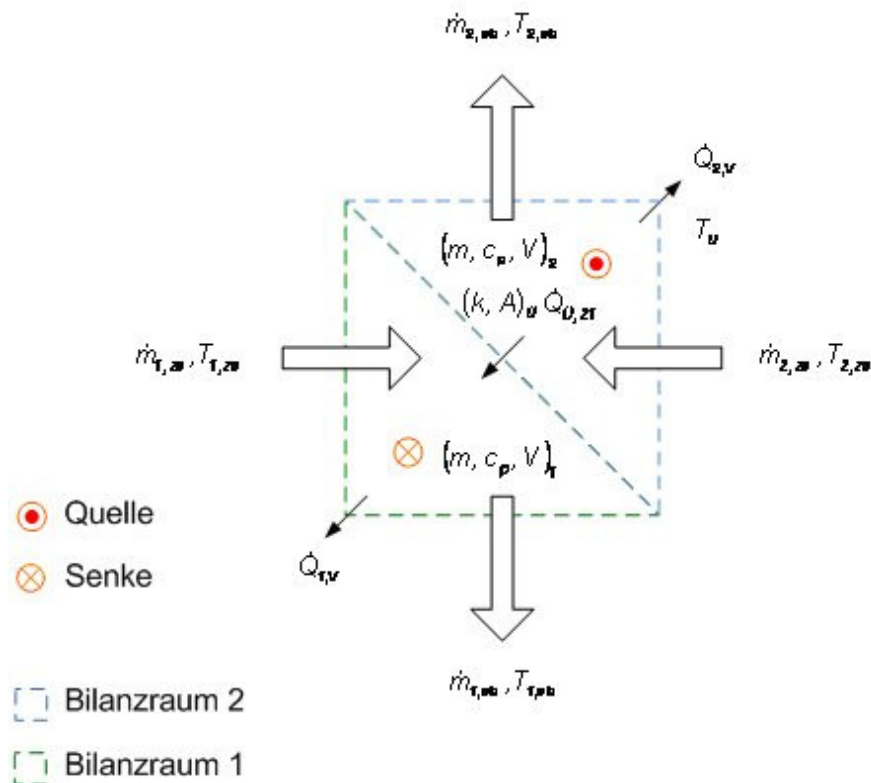


Abb. 4.2: Bilanzskizze konvektiver Wärmeübergang

Sie tritt an die Stelle der einfachen Temperaturdifferenz in Gleichung (4.20). Die große und die kleine Temperaturdifferenz berechnen sich entsprechend dem Betriebsfall, wie in Tabelle 4.2 gezeigt.

Diese Lösung ist vereinfacht und beinhaltet nicht, dass chemische Reaktionen das Temperaturprofil beeinflussen. Die Berechnung der Durchgangswärmeströme erfolgt generell mit Hilfe von  $\Delta T_M$ . Findet eine chemische Reaktion statt muss die Reaktionsenthalpie berücksichtigt werden. Pro Mol Formelumsatz wird die Reaktionsenthalpie  $\Delta_r H$  frei oder benötigt, sodass sich der mit der Reaktion  $j$  verbundene Quellwärmestrom zu (4.22) ergibt.

$$\dot{Q}_{Q,j} = (\xi \Delta_r H)_j = \left( \frac{\Delta \dot{n}_i}{\nu_i} \Delta_r H \right)_j \quad (4.22)$$

Die Wahl der Komponente  $i$ , deren Änderung in die Wärmeberechnung eingeht, ist beliebig. Treten mehrere Reaktionen auf, so verwendet man eine für die jeweilige Reaktion signifikante Änderung der Stoffmengen.

Tab. 4.2: Temperaturdifferenzen zur Bestimmung von  $\Delta T_M$

Gegenstrom	Gleichstrom	Verlustwärme
$\Delta T_{\text{groß}} = T_{1,zu} - T_{2,ab}$ $\Delta T_{\text{klein}} = T_{1,ab} - T_{2,zu}$	$\Delta T_{\text{groß}} = T_{1,zu} - T_{2,zu}$ $\Delta T_{\text{klein}} = T_{1,ab} - T_{2,ab}$	$\Delta T_{\text{groß}} = T_{1,zu} - T_U$ $\Delta T_{\text{klein}} = T_{1,ab} - T_U$

#### 4.4 Variantenbildung

Die Variantenbildung zur Anordnung und Integration von Modulen ist aufgrund der an den jeweiligen chemischen Prozess gebundenen Reihenfolge der Reaktoren des Hauptstoffstromes eingeschränkt (Abb.4.3).

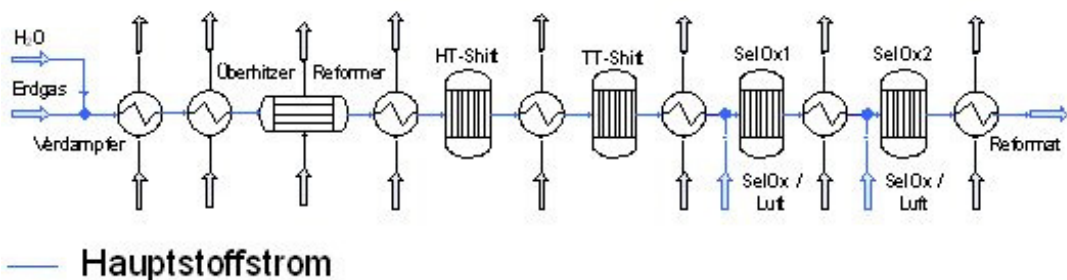


Abb. 4.3: Reihenfolge von Modulen im Hauptstoffstrom für die Dampfreformierung mit anschließender CO - Reinigung.

Einziger Freiheitsgrad für die Variantenbildung ist deshalb die Anordnung bzw. die Kopplung der Wärmeströme im Prozess. Dabei ist auf die sinnvolle räumliche Anordnung der Module im System zu achten, um Wärmeverluste durch zu große Oberflächen der Transportwege zu vermeiden. Hauptziel der Kopplung ist die maximale Nutzung von Enthalpieströmen im Prozess. Als technische Verfahren



dafür sind die Verbrennungsluftvorwärmung, die Prozesswasservorwärmung und die Brennwerttechnik zu nennen. Aus der stofflichen und energetischen Bilanzierung der einzelnen Module ergeben sich die Übertragungsrichtungen und die Lage der Hauptwärmeströme im System. Diese Wärmeströme stehen zur Kombination und damit zur Variantenbildung zur Verfügung. In Abb. 4.4 ist die Lage der Hauptwärmeströme und deren Quantität mit den zugehörigen Temperaturniveaus dargestellt. Das angegebene Beispiel gilt für die Dampfreformierung mit anschließender CO - Feinreinigung und Konditionierung des Reformatgasstromes auf die Eintrittsbedingungen eines PEM - Brennstoffzellenstacks.

Kriterien für die Variantenbildung nach den Ergebnissen der vorgenommenen Bilanzierungen zur Anordnung und Integration von Modulen sind:

- Übereinstimmung der Temperaturniveaus der zu koppelnden Module an den Schnittstellen.
- Möglichkeit der geometrischen Kopplung der Module.
- Nutzbare Wärmeströme für prozessinterne Wärmeübertragung innerhalb zusammenzufassender Module.
- Gewährleistung des Wärmetransportes durch die wärmeübertragenden Medien.

Nach Erfassung dieser Kriterien wird der Hauptstoffstrom des Systems an den Schnittstellen der Module nach den vorliegenden ein- und austretenden Enthalpieströmen, den spezifischen Wärmekapazitäten und Temperaturniveaus analysiert.

Frei werdende Wärmeströme hohen Temperaturniveaus aus Stoffströmen hoher spezifischer Wärmekapazität stehen zur Auskopplung und Nutzung für die Konditionierung von Edukten zur Verfügung. Im weiteren Schritt ist die Lage von Modulen deren Wärmeströme genutzt werden sollen und die Lage von Modulen deren Stoffströme die Energie zugeführt bekommen sollen zu bestimmen. Kriterium ist deren räumliche Nähe um hohe Übertragungsverluste durch große Oberflächen der Übertragungswege zu vermeiden.

Dafür ist die Nutzung der graphischen Pinch - Methode sinnvoll. Aus dieser Analyse ergeben sich Varianten für die Anordnung von Modulen die nach einem Bilanzmodell erneut untersucht werden. Die Ergebnisse liefern dann die Vergleichsmöglichkeiten zwischen den Varianten.

### Hauptwärmeströme

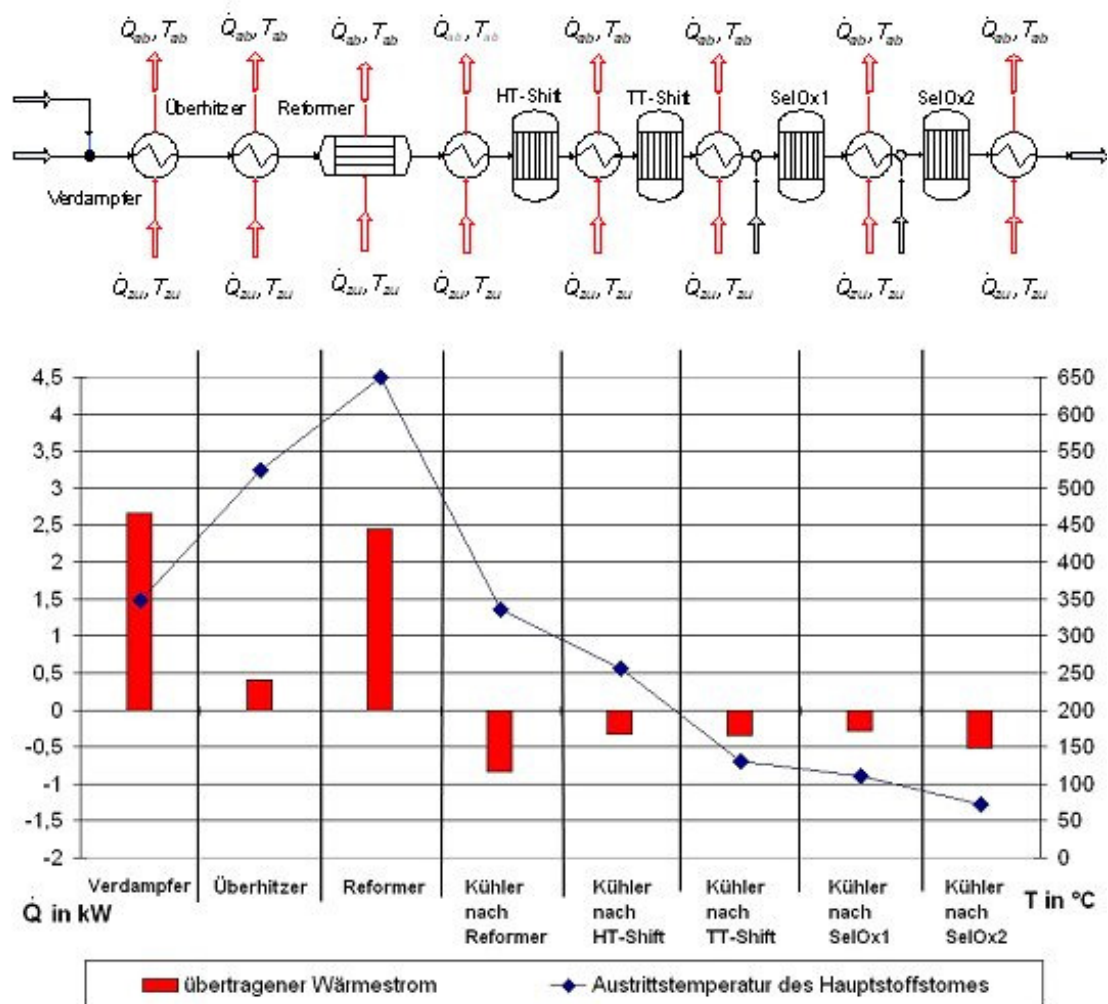


Abb. 4.4: Hauptwärmeströme von Modulen im Hauptstoffstrom mit übertragenen Wärmeströmen und Temperaturniveaus für die Dampfreformierung von Erdgas mit anschließender CO-Reinigung; S/C Verhältnis 4,2; Luftüberschuss SelOx 4,2; berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW<sub>el</sub>. (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5).

Die Bildung von Varianten folgt zusammengefasst den Schritten:

1. Festlegung von energetisch definierten Modulen aus der Bilanzierung.
2. Festlegung von Schnittstellen.
3. Graphische Pinch - Methode zur Prüfung möglicher Kopplungen / Integration von Modulen.
4. Aufstellen des Gesamtmodells der Variante.
5. Analyse und Bewertung der Variante.

Die Bewertung der Varianten erfolgt nach:

- Dem erreichten energetischen Gesamtwirkungsgrad.
- Den Verlustwärmeströmen.
- Den notwendigen Wärmeübertragerflächen.

Es ergeben sich für das Beispiel Dampfreformierung und CO – Gasreinigung über Wassergas - Shiftreaktion und selektive Oxidation folgende Integrationsmöglichkeiten durch Kombination von Modulen und damit Varianten:

- Brenner - Reformer - Verdampfereinheit mit Eduktgasüberhitzer und Reformatkühler
- Brenner - Reformer - Verdampfereinheit mit Eduktgaskonditionierer
- Brenner - Reformer - Verdampfereinheit mit Eduktgaskonditionierer als Hochtemperatur Shift - Reaktor
- Brenner - Reformer - Verdampfereinheit mit Eduktgaskonditionierer und Abgasrückkühlung / Abgaskondensation
- Brenner - Reformer - Verdampfereinheit mit Eduktgaskonditionierer als Hochtemperatur Shift - Reaktor und Abgasrückkühlung / Abgaskondensation

Die genannten Integrationsmöglichkeiten von Modulen bilden die Grundlage für die zu untersuchenden Varianten, nach oben genannter Schrittfolge, in den folgenden Abschnitten.

#### 4.5 Graphische Pinch - Methode

Die graphische Pinch - Methode dient als Instrument zur Optimierung der Wärmeübertragung innerhalb eines Prozesses. (Zur Vertiefung der hier verkürzt dargestellten Methodik wird auf die Literaturstelle [51] verwiesen.) Mit Hilfe dieser graphischen Methode werden die mindestens notwendigen Heiz- bzw. Kühlenergien ermittelt. Die technische und wirtschaftliche Realisierbarkeit des gefundenen Ergebnisses wird dabei nicht berücksichtigt. Im Grundprinzip werden die auftretenden Prozessströme in heiße (wärmeabgebende) und kalte (wärmeaufnehmende) Ströme unterteilt und als heiße sowie kalte Summenkurve (Temperatur über Enthalpiestrom) dargestellt. An der Engstelle, dem so genannten „Pinch“, werden die Summenkurven (Composite Curves) zusammengeführt und die

Kurvenabschnitte vertikal in einen Teil unterhalb und einen Teil oberhalb des Pinchs getrennt. Dabei gelten folgende Konventionen:

1. „Heiße Ströme sind Ströme, die abgekühlt werden müssen.“
2. „Kalte Ströme sind Ströme, die aufgeheizt werden müssen.“
3. Rechts vom Pinch bzw. oberhalb des Pinchs befindet sich die „Wärmesenke“, d.h. Ziel ist: keine externe Kühlung in diesem Bereich, da die Heizleistung um externe Kühlleistung erhöht wird.
4. Links vom Pinch bzw. unterhalb des Pinchs befindet sich die „Wärmequelle“, d.h. Ziel ist: keine externe Heizung in diesem Bereich, da die Kühlleistung um externe Heizleistung erhöht wird.
5. Keine Wärmeübertragung über den Pinch, da die über den Pinch übertragene Wärmemenge der „Wärmesenke“ zusätzlich zugeführt und der „Wärmequelle“ zusätzlich abgeführt werden muss.

Ziele der graphischen Pinch - Methode sind:

- a. Heizmittel auf möglichst niedrigem Temperaturniveau einsetzen.
- b. Kühlmittel auf möglichst hohem Temperaturniveau einsetzen.
- c. Dampf auf möglichst hohem Temperaturniveau erzeugen.

Der Pinch, d.h. der minimale Temperaturabstand der durch horizontale Verschiebung der Summenkurven zueinander an der engsten Stelle eingestellt wird, beträgt definitionsgemäß für Gas / Gas - Prozesse  $\Delta T_{min} = 10 \text{ K}$  (Dampf / Dampf - Prozess  $\Delta T_{min} = 3 - 4 \text{ K}$ ; Gas / Flüssigkeit - Prozess  $\Delta T_{min} = 20 \text{ K}$ ).

Als Voraussetzung für die Konstruktion der Gesamtsummenkurve (Grand Composite Curve) wird die „heiße“ Summenkurve um  $-\Delta T_{min} / 2$  vertikal abgesenkt und die „kalte“ Summenkurve um  $+\Delta T_{min} / 2$  angehoben, so dass sich beide Summenkurven im so genannten „Pinchpoint“ berühren. [51]

### **Anpassung der graphischen Pinch - Methode an den vorliegenden Prozess**

Da im vorliegenden Prozess chemische Reaktionen innerhalb der zu betrachtenden Module ablaufen, bei denen Enthalpien im Prozess durch Stoffumwandlung freigesetzt als auch aufgenommen werden, muss die graphische Pinch - Methode an diese Bedingungen angepasst werden.

Die für die Konstruktion der Summenkurve der kalten Ströme einzutragenden linearen Abschnitte der Temperatur – Enthalpie – Änderungen innerhalb der Wärmeübertrager werden um die Reaktionsenthalpien (bzw. Verdampfungsenthalpie, Abschnitt Verdampfer) der einzelnen Reaktionen ergänzt (siehe Abb. 4.5 horizontale Strich-Punktlinien). Beide linearen Abschnitte, werden als Vektoren addiert. Es ergibt sich daraus der Geradenabschnitt für die gesamte Enthalpieänderung in diesem Prozessschritt (siehe Abb. 4.5: Abschnitte: (6) Verdampfer + Verdampfung und (8) Reformer + Reformierung) in Abhängigkeit von der Temperatur.

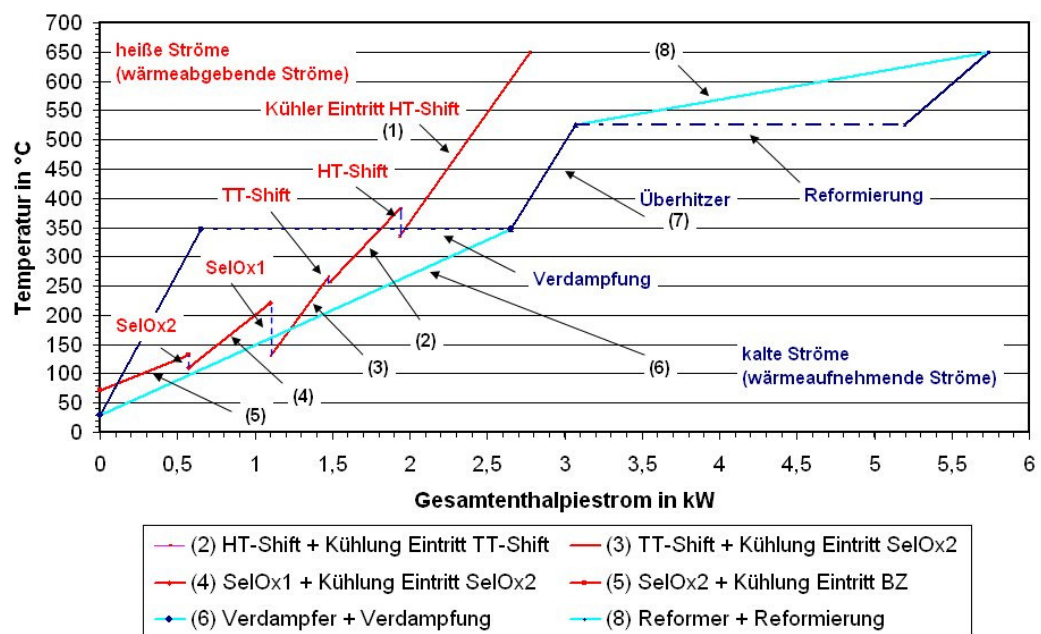


Abb. 4.5: Darstellung der Kurvenabschnitte für Enthalpiestrom in Abhängigkeit von der Temperatur für die Prozessabschnitte der Dampfreformierung von Erdgas mit anschließender CO-Reinigung; S/C Verhältnis 4,2; Luftüberschuss SelOx 4; berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW<sub>el</sub>. (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5).

Die für die Konstruktion der Summenkurve der heißen Ströme einzutragenden Abschnitte für die wärmeabgebenden HT-, TT- Shift, SelOx1 und SelOx2 werden als senkrechte Linien angegeben (siehe Abb. 4.5 vertikale Strichlinien). Die Umwandlung von chemischer in physikalische Enthalpie innerhalb dieser Module wird als adiabat betrachtet. Es kommt zur Temperaturerhöhung auf den Austrittszustand des Moduls bzw. Eintrittszustand der nachfolgenden Kühlung (siehe Geradenabschnitte  $\overline{AB}$ ,  $\overline{CD}$  in Abb. 4.6 als ein Ausschnitt des Diagramms aus Abb. 4.5 ver-

größert dargestellt). Der Kurvenabschnitt  $\overline{BC}$  entspricht der Zwangskühlung auf das Temperaturniveau am Eintritt SelOx2.

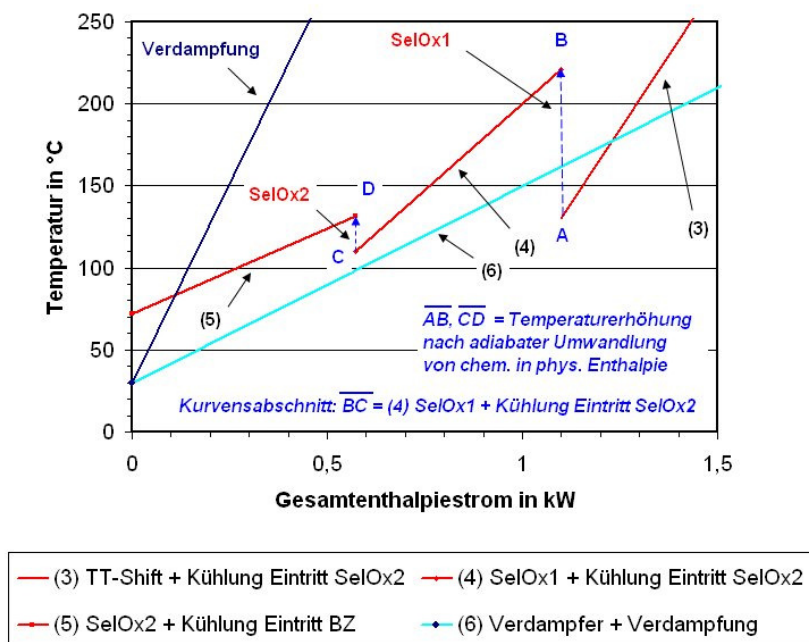


Abb. 4.6: Ausschnitt aus Diagramm in Abb. 4.5 zur vergrößerten Darstellung der Kurvenabschnitte für die Konstruktion der Summenkurve der heißen Ströme

Die einzelnen, einander in gleichen Temperaturniveaus ( $i1 - i6$ , siehe Abb. 4.7) überlagernden Abschnitte jeder Summenkurve werden nach [51] zusammengefasst.

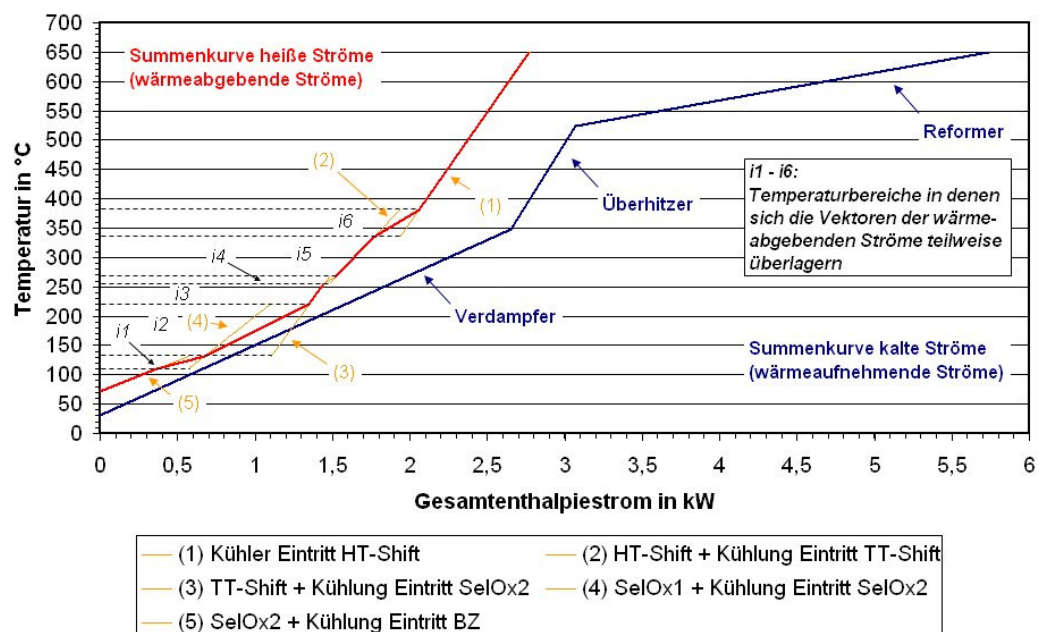


Abb. 4.7: Konstruktion der Summenkurven (Composite Curves) für die Dampfreformierung von Erdgas mit anschließender CO-Reinigung, für Bsp. wie Abb. 4.5.

Es ergibt sich jeweils ein Kurvenabschnitt für jedes Temperaturintervall (siehe Abb. 4.8). Daraus werden dann die Summenkurven für die heißen und die kalten Ströme im Prozess konstruiert.

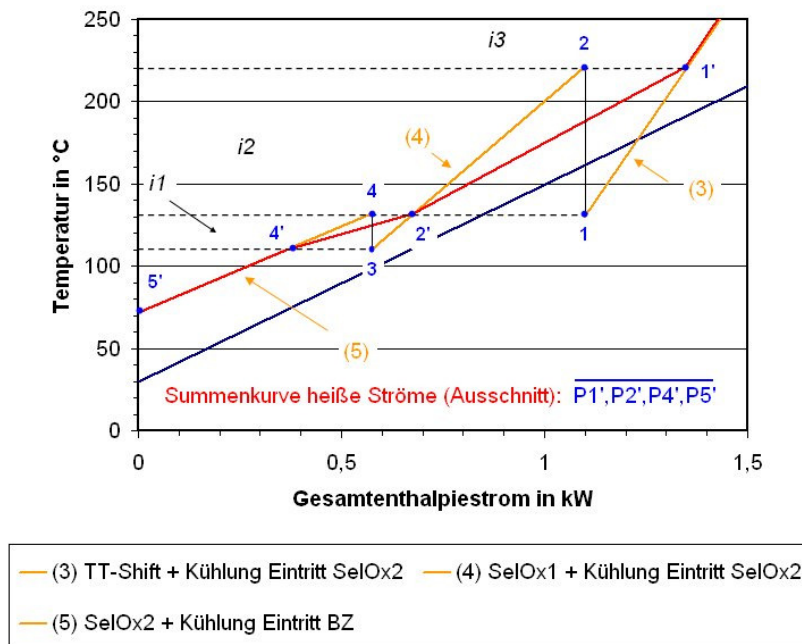


Abb. 4.8: Kurvenausschnitt aus Abb. 4.7 zur Darstellung der Konstruktion der „heissen“ Summenkurve (Composite Curve).  $P1(T_1, \dot{H}_1)$ ;  $P1'(T_2, \Delta\dot{H}_{2,1})$ ;  $P2(T_1, \dot{H}_1)$ ;  $P2'(T_1, \Delta\dot{H}_{4,2'})$ ;  $P3(T_3, \dot{H}_3)$ ;  $P4(T_1, \Delta\dot{H}_{4,2'})$ ;  $P4'(T_3, \Delta\dot{H}_{4,3})$ ;  $P5'(T_3, 0)$ ;  $\dot{H}$  Gesamtenthalpiestrom,  $T$  Temperatur.

Ausgehend von der Konstruktion der Summenkurven erfolgt dann die Bestimmung der Lage des Pinchs mit dessen definierter, minimaler Temperaturdifferenz von  $\Delta T_{min} = 10 \text{ K}$  durch horizontale Verschiebung der Kurven.

Durch vertikale Absenkung der „heissen“ Summenkurve um  $-\Delta T_{min} / 2$  und die vertikale Anhebung der „kalten“ Summenkurve um  $+\Delta T_{min} / 2$  berühren sich beide Summenkurven im Pinchpoint. Die Differenzen der Gesamtenthalpieströme zwischen den Summenkurven (siehe Abb. 4.9 gekennzeichnete Abschnitte (1) – (11), oberes und unteres Diagramm) führen zur einfachen Konstruktion der Grand Composite Curve. Die Differenzen werden bei jeder Temperaturänderung der Summenkurven der kalten und heißen Ströme gebildet. Zur Konstruktion der Grand Composite Curve werden die Beträge der Differenzen als Änderung des Gesamtenthalpiestromes jeweils von Null beginnend auf der Abszisse in Höhe der zugehörigen Temperaturniveaus aufgetragen. Die Differenz der Gesamtenthalpieströme im Pinchpoint beträgt definitionsgemäß Null (siehe Abb. 4.9).



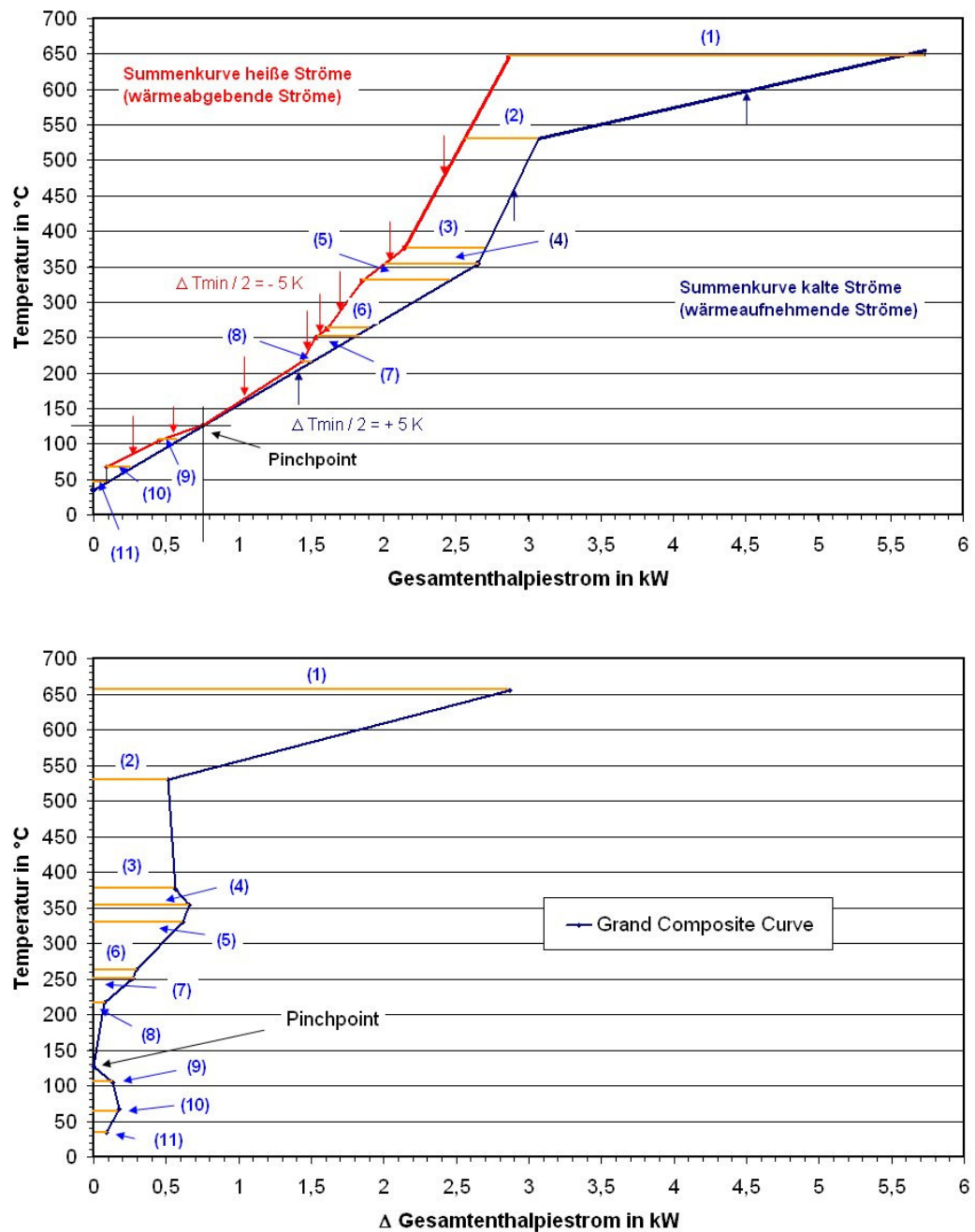


Abb. 4.9: Konstruktion der Grand Composite Curve mit Hilfe der Differenzen der Gesamtenthalpieströme aus den Summenkurven der kalten, wärmeaufnehmenden und heißen, wärmeabgebenden Ströme.

Auf der Basis der Bilanzierung des Dampfreformierungsprozesses mit angeschlossener CO - Gasreinigung wird die energetische Analyse mit Hilfe der graphischen Pinch - Methode in einem Excel Worksheet umgesetzt.



## 5 Bilanzmodelle der Module

Es sollen hier die Bilanzmodelle von Modulen verallgemeinert dargestellt werden. Die Modelle dienen als Grundlage für die Berechnung der energetischen Parameter der graphischen Pinch - Methode. Die Modellbildung erfolgt auf der Basis der in Kapitel 4.3 dargestellten Erhaltungssätze. Sie wird auf die unter Kap. 2 dargestellten Dampfreformierungs und CO - Gasreinigungsverfahren angewendet.

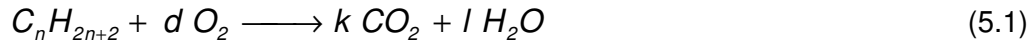
### 5.1 Wärmebereitstellung für die Dampfreformierung

Die Wärmebereitstellung im hier betrachteten Modul erfolgt extern in Kombination des Brennstoffes Erdgas mit dem Oxidationsmittel Luft. Als zusätzlicher Brennstoff kann das Anodenrestgas der Brennstoffzelle eingesetzt werden. Gleiches gilt für das Oxidationsmittel. Hier kann die Kathodenrestluft verwendet werden. In jedem Fall muss sichergestellt sein, dass eine ausreichende Enthalpie bereitgestellt wird und die Temperatur der Brennerabgase immer ausreichend über der Reformierungstemperatur liegt.

#### 5.1.1 Verbrennung mit Anodengasrückführung

Zur Bereitstellung der für den endothermen Dampfreformierungsprozess und die Eduktgaskonditionierung notwendigen Wärmemenge kommen die aus der Verbrennungsrechnung für gasförmige Brennstoffe bekannten exothermen Oxidationsreaktionen für die Kohlenwasserstoffe der Form  $C_nH_{2n+2}$  ( $n = 1 - 6$ ), Kohlenmonoxid, Wasserstoff zur Anwendung. Aufgrund des nicht vorhandenen Anteils an Wasserstoff, Kohlenmonoxid und der geringen Schwefelanteile im Erdgas, bedingt durch die Zusätze der bekannten Odorierungsmittel in regional unterschiedlicher Zusammensetzung, bleiben deren Oxidationsreaktionen für die Verbrennung von Erdgas unberücksichtigt. Dies gilt allerdings nicht für die Oxidation des Anodenrestgases mit hohem Wasserstoffanteil. Die Berechnung der Erdgasverbrennung und der Verbrennung des Anodenrestgases erfolgt deshalb gesondert.

Die resultierende Verbrennungsgleichung für die vollständige Verbrennung von Erdgas lautet:

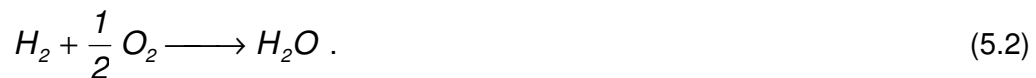


für  $(n = 1 - 6)$  mit:

$$d = \frac{3n+1}{2}; \quad l = n + 1; \quad k = n.$$

Für die Verbrennung von Anodenrestgas ist dessen Gaszusammensetzung nach der Dampfreformierung und anschließender CO-Gasreinigung unter Berücksichtigung der Abreicherung des Wasserstoffanteils nach dem Brennstoffzellenprozess zu Grunde zu legen. Für die Oxidation zur Verfügung steht, je nach Reaktionsführung der Dampfreformierung, zudem ein variabler Anteil an nicht umgesetztem Methan. Wenn als CO-Feinreinigungsverfahren die Methanisierung (siehe Kap. 2.2.2) zum Einsatz kommt, erhöht sich dieser Anteil gegebenenfalls. Die Verbrennung von Restmethan wird ebenfalls mit Gleichung (5.1) beschrieben.

Die Verbrennungsgleichung für den  $H_2$ -Anteil im Anodenrestgas lautet:



Da die Oxidation je nach Variante der Wärmebereitstellung mit veränderlichen Anteilen von Verbrennungsluft und Kathodenabluft erfolgt, variiert der Anteil an Stickstoff im Oxidationsmittel Luft. Für die Verbrennungsrechnung ist der Stickstoffanteil vernachlässigbar und wird deshalb in den Verbrennungsgleichungen nicht aufgeführt.

### Stoffmengenbilanz

Die Stoffmengenbilanz ergibt aus den eingesetzten Stoffmengen und den Stöchiometriekoeffizienten der Verbrennungsgleichungen (5.1) und (5.2). Für die Berechnung der Verbrennungsluftmengen gilt allgemein:

$$L = \lambda L_{min} \quad (5.3)$$

Die Verbrennungsgasmenge für die beiden Oxidationsreaktionen (5.1) und (5.2) wird allgemein dargestellt mit:

$$V_f = V_{min,f} + (\lambda - 1) L_{min} \quad (5.4)$$

Für die Berechnung von  $V_{min,f}$  und  $L_{min}$  sei an dieser Stelle auf die entsprechende Literatur [20] oder [7] verwiesen. Dabei ist zu beachten, dass der Anteil des Oxidationsmittels Kathodenabluft aufgrund der Kathodenluftbefeuchtung und des Produktwassers der PEM - Brennstoffzelle entsprechend seiner Eintrittstemperatur und seinem Eintrittsdruck mit Wasserdampf gesättigt ist. Der Wert der Luftzahl  $\lambda$  ist entsprechend der vollständigen Verbrennung für Gasfeuerungen größer 1,02 zu wählen [7].

## Energiebilanz

Die Energiebilanz des Moduls wird abgeleitet aus der in Abb. 5.1 dargestellten einfachen Bilanzskizze.

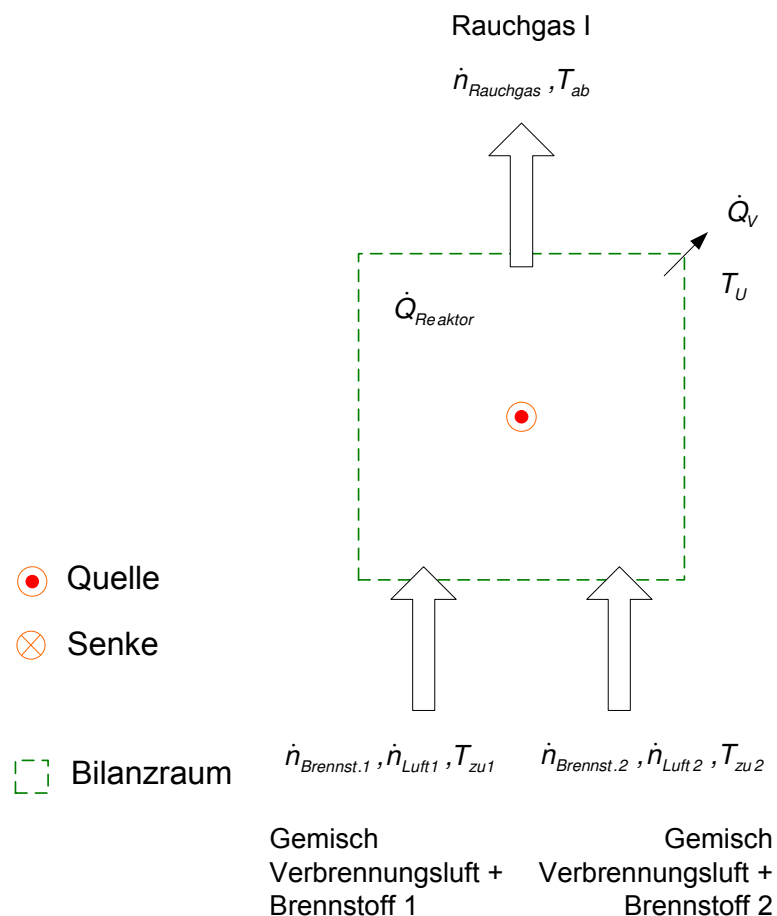


Abb. 5.1: Bilanzskizze Verbrennung mit Anodengasrückführung

Auf der Basis der Stoffmengenströme für die beteiligten Komponenten werden die Wärmeströme wie folgt bilanziert.

$$0 = \dot{Q}_{zu} + \dot{Q}_{Reaktor} - \dot{Q}_{ab} - \dot{Q}_V \quad (5.5)$$

Dabei bezeichnet  $\dot{Q}_{ab}$  den im Rauchgas abgeführten Enthalpiestrom,  $\dot{Q}_V$  den abgeführten Verlustwärmestrom und  $\dot{Q}_{Reaktor}$  den zum jeweiligen differenziellen Zeitpunkt vom Reaktor (Brenner) gespeicherten Wärmestrom. Es gilt wie in Kap. 4 festgelegt, dass der Reaktor die Temperatur des austretenden Stoffstromes hat:

$$\dot{Q}_{Reaktor}(t) = (m c_p)_{Reaktor} \frac{dT_{ab}}{dt} \quad (5.6)$$

Da hier nur der stationäre Zustand betrachtet werden soll wird die Gleichung (5.6) in der Bilanz (5.5) gleich Null gesetzt.

Die Wärmeströme werden wie folgt dargestellt:

$$\dot{Q}_{ab} = \sum_{j=1}^N \dot{n}_{j,ab} c_{pm,j} \left| \begin{matrix} T_{ab} \\ T_0 \end{matrix} \right| (T_{ab} - T_0) \quad (5.7)$$

$$\dot{Q}_{zu} = \sum_{i=1}^N \dot{n}_{i,zu} c_{pm,i} \left| \begin{matrix} T_{zu} \\ T_0 \end{matrix} \right| (T_{zu} - T_0) \quad (5.8)$$

$$\dot{Q}_V = (k A)_{Reaktor, Dämmung} (T_{m,Reaktor} - T_U) \quad (5.9)$$

## 5.2 Verdampfer

Im Verdampfer wird das flüssige Wasser verdampft und mit Erdgas als Eduktgasgemisch zur weiteren Konditionierung für die Dampfreformierung bereitgestellt. Die dafür erforderliche Wärmemenge wird über das Verbrennungsgas aus der externen Verbrennung zugeführt. Mit der Erwärmung sind keine Veränderungen der stofflichen Zusammensetzung verbunden. Damit entfallen die Betrachtungen der Stoffmengenströme.

## Energiebilanz

Die Energiebilanz wird abgeleitet aus der in Abb. 5.2 dargestellten Bilanzskizze. Da zwei aneinander grenzende Bilanzräume 1 (Rohgas) und 2 (Rauchgas bzw. Verbrennungsgas) zu berücksichtigen sind, müssen auch zwei Energiebilanzgleichungen aufgestellt werden. Der zwischen den beiden Fluidströmungen übertragene Wärmestrom führt zu einer Kopplung der Differentialgleichungen.

Aufgrund der Phasenumwandlung ist der mit dem flüssigen Wasser verknüpfte Verdampfungswärmestrom gesondert zu behandeln. Er enthält drei Anteile: erstens die Erwärmung auf die druckabhängige Verdampfungstemperatur  $T_D$ , zweitens die Verdampfungswärme bei dieser Temperatur und drittens die Überhitzung des dampfförmigen Wassers auf Austrittstemperatur. Umwandlungsvorgänge durch die Reichgasreaktion (2.1) bleiben in Anbetracht der in diesem Schritt noch zu geringen Temperatur im Erdgas energetisch unberücksichtigt.

Bilanzraum 1:

$$\left(m c_p\right)_{Verd,1} \frac{dT_{1,ab}}{dt} = \sum_i \dot{n}_{i,1,zu} c_{pm} \Big|_{T_{1,zu}}^{T_{1,ab}} (T_{1,zu} - T_{1,ab}) - \dot{Q}_{Verd} + \dot{Q}_{21} \quad (5.10)$$

Da hier nur der stationäre Fall betrachtet werden soll wird der linke, zeitabhängige Reaktorspeicherterm dieser und aller nachfolgender Bilanzgleichungen zu Null gesetzt.

$$0 = \sum_i \dot{n}_{i,1,zu} c_{pm} \Big|_{T_{1,zu}}^{T_{1,ab}} (T_{1,zu} - T_{1,ab}) - \dot{Q}_{Verd} + \dot{Q}_{21} \quad (5.11)$$

$$\dot{Q}_{Verd} = \dot{n}_{H_2O(f),zu} \left( c_{pm,H_2O(f)} \Big|_{T_{1,zu}}^{T_D} (T_{1,zu} - T_D) + \Delta H_{V,H_2O}(T_D) + c_{pm,H_2O(g)} \Big|_{T_D}^{T_{1,ab}} (T_D - T_{1,ab}) \right) \quad (5.12)$$

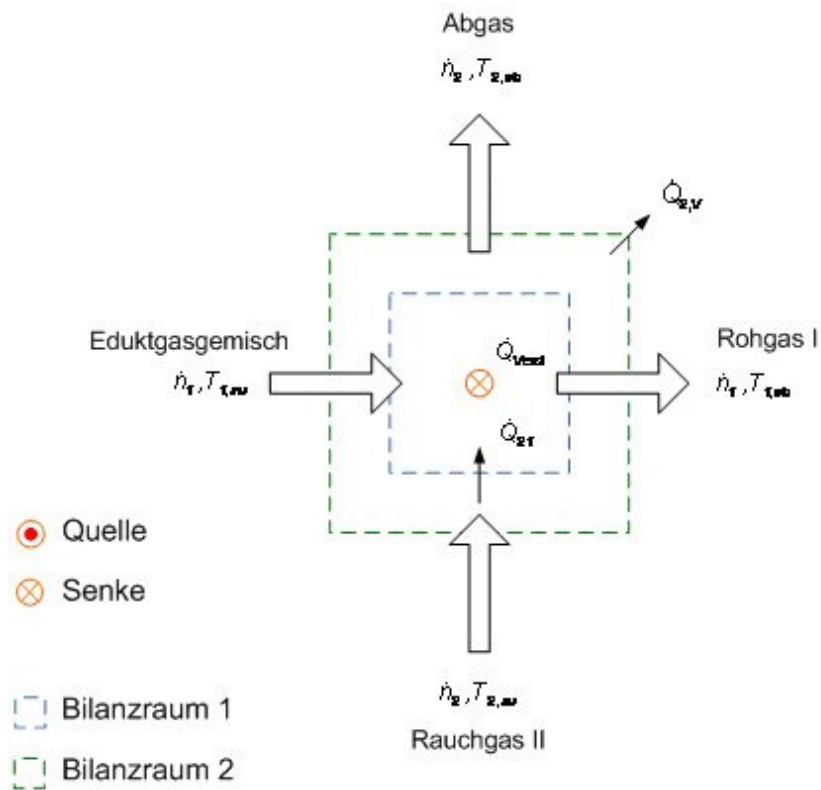


Abb. 5:2: Bilanzskizze Verdampfer

Der Term  $\dot{Q}_{21}$  für den Wärmeübergang zwischen den Medien von Bilanzraum 2 zu Bilanzraum 1 wird mit dem Wärmedurchgangskoeffizienten  $k$  und der Wärmeübertragerfläche  $A$  des Verdampfers gebildet:

$$\dot{Q}_{21} = (k A)_{\text{Verd},21} \Delta T_M \quad (5.13)$$

Für  $\Delta T_M$  wird die Beziehung für die Wärmeübertragung im Gegenstrom herangezogen mit:

$$\Delta T_{\text{groß}} = T_{2,\text{zu}} - T_{1,\text{ab}}$$

$$\Delta T_{\text{klein}} = T_{2,\text{ab}} - T_{1,\text{zu}}$$

Bilanzraum 2:

$$0 = \sum_i \dot{n}_{i,2,\text{zu}} c_{pm} \Big|_{T_{2,\text{zu}}}^{T_{2,\text{ab}}} (T_{2,\text{zu}} - T_{2,\text{ab}}) - \dot{Q}_{2,v} - \dot{Q}_{21} \quad (5.14)$$

Der Verlustwärmestrom des Verdampfers an die Umgebung  $\dot{Q}_{2,v}$  wird ebenfalls analog der allgemeinen Gleichung (5.9) gebildet mit  $(k A)_{\text{Reaktor,Dämmung}}$  und:

$$\Delta T_{\text{gro\ss}} = T_{2,\text{zu}} - T_U$$

$$\Delta T_{\text{klein}} = T_{2,\text{ab}} - T_U$$

### 5.3 Eduktgaskonditionierer

Der Eduktgaskonditionierer als Wärmeübertrager bewirkt im Prozess zum einen die Vorwärmung des Rohgases vor dessen Eintritt in den Reformer und zum anderen die Kühlung des aus dem Dampfreformer austretenden Reformatgases auf das Eintrittstemperaturniveau der Shiftstufe.

Mit der Wärmeübertragung sind keine Veränderungen der stofflichen Zusammensetzung verbunden. Damit entfallen die Betrachtungen der Stoffmengenströme.

#### Energiebilanz

Die Energiebilanz wird abgeleitet aus der in Abb. 5.3 dargestellten Bilanzskizze für die Eduktgaskonditionierung im Gegenstromprinzip.

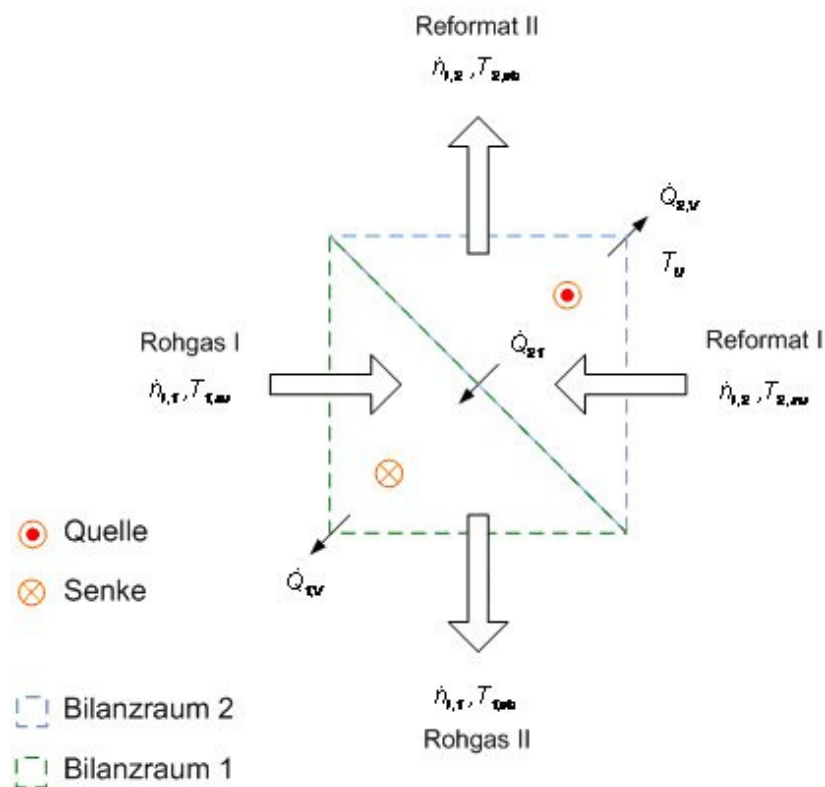


Abb. 5.3: Bilanzskizze Eduktgaskonditionierer

Die Gleichungen enthalten notwendigerweise für den Bilanzraum 1 und 2 je einen Term für den Wärmeverlust an die Umgebung ( $\dot{Q}_{1,V}$  und  $\dot{Q}_{2,V}$ ).

Bilanzraum 1:

$$0 = \sum_{i=1}^N \dot{n}_{i,1,zu} c_{pm} \Big|_{T_{1,zu}}^{T_{1,ab}} (T_{1,zu} - T_{1,ab}) - \dot{Q}_{1,V} + \dot{Q}_{21} \quad (5.15)$$

Der Verlustwärmestrom von Bilanzraum 1 an die Umgebung  $\dot{Q}_{1,V}$  für den Konditionierer wird ebenfalls analog der allgemeinen Gleichung (5.9) mit  $(k A)_{\text{Konditionierer, Dämmung}}$  ( $A$  gedämmte Oberfläche,  $k$  Dämmmaterial) gebildet, mit:

$$\Delta T_{\text{groß}} = T_{1,ab} - T_U$$

$$\Delta T_{\text{klein}} = T_{1,zu} - T_U.$$

Der Term für den Wärmeübergang  $\dot{Q}_{21}$  im Konditionierer wird analog Gl. (5.13) gebildet. Für  $\Delta T_M$  wird die Beziehung für die Wärmeübertragung im Gegenstrom herangezogen mit:

$$\Delta T_{\text{groß}} = T_{2,zu} - T_{1,ab}$$

$$\Delta T_{\text{klein}} = T_{2,ab} - T_{1,zu}.$$

Bilanzraum 2:

$$0 = \sum_{i=1}^N \dot{n}_{i,2,zu} c_{pm} \Big|_{T_{2,zu}}^{T_{2,ab}} (T_{2,zu} - T_{2,ab}) - \dot{Q}_{2,V} - \dot{Q}_{21} \quad (5.16)$$

Der Verlustwärmestrom von Bilanzraum 2 an die Umgebung  $\dot{Q}_{2,V}$  für den Konditionierer wird analog der allgemeinen Gleichung (5.9) mit  $(k A)_{\text{Konditionierer, Dämmung}}$  ( $A$  gedämmte Oberfläche,  $k$  Dämmmaterial) gebildet, mit:

$$\Delta T_{\text{groß}} = T_{2,zu} - T_U$$

$$\Delta T_{\text{klein}} = T_{2,ab} - T_U.$$



### 5.3.1 Eduktgaskonditionierer als Hochtemperatur Shift-Reaktor

Im Eduktgaskonditionierer ist eine Shiftstufe als gezielter Integrationsschritt auf der Reformatseite umsetzbar. Die frei werdende Wärmemenge aus der Shiftreaktion dient gemeinsam mit der abzuführenden Wärmemenge zur Abkühlung des Reformatgasvolumenstromes auf die Eintrittsbedingungen des weiteren Gasreinigungsprozesses zur gezielten Konditionierung des Eduktgasvolumenstroms auf die Eintrittsbedingungen der Dampfreformierung. Die Stoffmengenbilanz wird analog zu der nachfolgend in Kapitel 5.5 beschriebenen Bilanz für die Shift - Reaktion aufgestellt.

#### Energiebilanz

Die Energiebilanz des Eduktgaskonditionierers im Gegenstromprinzip mit integrierter Hochtemperatur – Shift - Stufe bezieht sich analog auf die Energiebilanz des Eduktgaskonditionierers aus 5.3.1 mit einer Abweichung im Bilanzraum 2 entsprechend der Abb. 5.4. Im Bilanzraum 2 wird der Wärmeübertrager mit Hilfe einer entsprechenden Katalysatorbeschichtung zur Absenkung des CO-Gehaltes im Reformat bei Temperaturen um 300 °C als Hochtemperatur – Shift - Stufe genutzt. Es läuft die exotherme Wassergasreaktion nach Gleichung (2.4) ab.

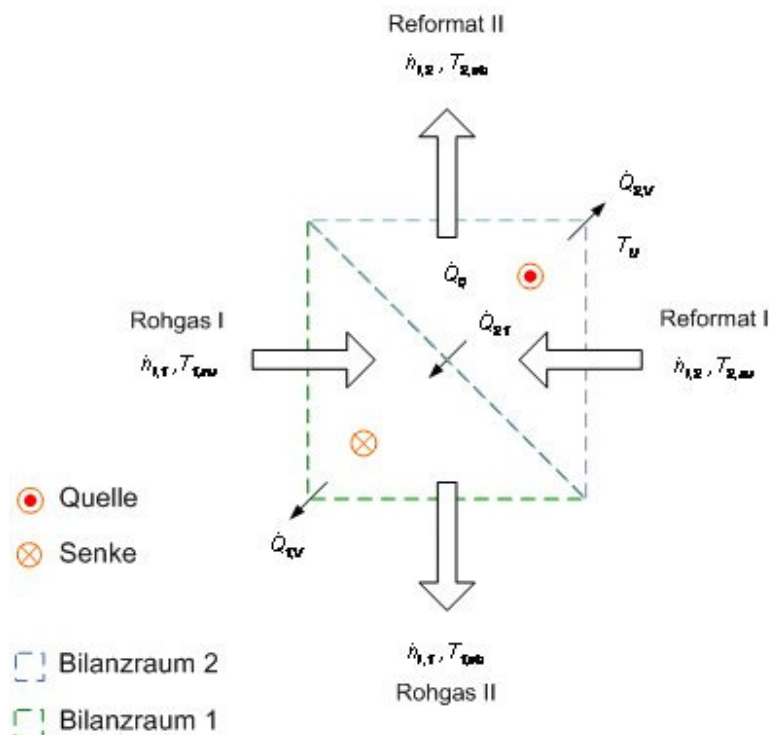


Abb. 5.4: Bilanzskizze Eduktgaskonditionierer als Hochtemperatur Shift - Reaktor

Bilanzraum 2:

$$0 = \sum_{i=1}^N \dot{n}_{i,2,zu} c_{pm} \Big|_{T_{2,zu}}^{T_{2,ab}} (T_{2,zu} - T_{2,ab}) - \dot{Q}_{2,V} - \dot{Q}_{2I} + \dot{Q}_Q \quad (5.17)$$

Mit dem Umsatz der Reaktion pro Zeit  $\xi = \frac{\Delta \dot{n}_i}{\nu_i}$  gilt für die exotherme Wassergasreaktion nach Gleichung (2.4):

$$\dot{Q}_Q = \xi \Delta_r H = \frac{\Delta \dot{n}_{CO}}{\nu_{CO}} \Delta_r H(T_{2,ab}) + \frac{\Delta \dot{n}_{H_2O}}{\nu_{H_2O}} \Delta_r H(T_{2,ab}) \quad (5.18)$$

Der Verlustwärmestrom von Bilanzraum 2 an die Umgebung  $\dot{Q}_{2,V}$  für den Konditionierer wird analog der allgemeinen Gleichung (5.9) mit  $(k A)_{\text{Konditionierer, Dämmung}}$  ( $A$  gedämmte Oberfläche,  $k$  Dämmmaterial) gebildet, mit:

$$\Delta T_{\text{groß}} = T_{2,zu} - T_U$$

$$\Delta T_{\text{klein}} = T_{2,ab} - T_U$$

## 5.4 Dampfreformer

Im Dampfreformer wird das Eduktgasgemisch katalytisch nach den Gleichungen (2.3) und (2.4) in Wasserstoff, Kohlenmonoxid und Kohlendioxid umgesetzt. Die für den endothermen Prozess notwendige Wärmemenge ist auf einem Temperaturniveau  $>$  Reaktortemperatur bereitzustellen. Vor der katalytischen Umsetzung des Eduktgasgemisches findet die Aufspaltung der höheren Kohlenwasserstoffe ( $C_2H_6$  bis  $C_6H_{14}$ ) mit Wasserdampf über die Reichgasreaktion (2.1) zu Methan und Kohlendioxid (Kap. 2.1.1) statt. Diese Reaktion läuft thermisch nahezu neutral ab.

### Stoffmengenbilanzen der Reichgasreaktion und der Dampfreformierung

Die Stöchiometriefaktoren  $d$ ,  $l$ ,  $k$  der Reichgasreaktion (2.2) sind jeweils auf 1 mol des jeweiligen Kohlenwasserstoffs bezogen.



Es gilt:

$$d = \frac{4n - 2m}{4}; \quad l = \frac{d}{2}; \quad k = n - l. \quad (2.3)$$

Für natürlich vorkommende, gesättigte Kohlenwasserstoffe gilt:  $m = n + 1$ .

Damit wird der Vektor der Stöchiometriefaktoren  $\nu$  mit (2.3) wie folgt definiert:

$$\bar{\nu}_n = [\nu_{H_2O} \quad \nu_{CH_4} \quad \nu_{CO_2}]^T = [-d \quad k \quad l]^T = \left[ -\frac{n-1}{2} \quad \frac{3n+1}{4} \quad \frac{n-1}{4} \right]^T \quad (5.19)$$

Unter der Annahme, dass die Reaktionen vollständig ablaufen, stellen sich Änderungen der Stoffmengen nach (5.20) ein.

$$\Delta \dot{n}_{C_n H_{2n+2}} = \dot{n}_{C_n H_{2n+2}, ZU} \quad (5.20)$$

Die aus der Aufspaltung der Kohlenwasserstoffe der Form  $C_n H_{2n+2}$  resultierenden Änderungen der Stoffmengenströme ergeben sich aus:

$$\begin{bmatrix} \Delta \dot{n}_{H_2O(g)} \\ \Delta \dot{n}_{CH_4} \\ \Delta \dot{n}_{CO_2} \end{bmatrix} = [\bar{\nu}_2 \quad \bar{\nu}_3 \quad \bar{\nu}_4 \quad \bar{\nu}_5 \quad \bar{\nu}_6] \cdot \begin{bmatrix} \dot{n}_{C_2H_6, ZU} \\ \dot{n}_{C_3H_8, ZU} \\ \dot{n}_{C_4H_{10}, ZU} \\ \dot{n}_{C_5H_{12}, ZU} \\ \dot{n}_{C_6H_{14}, ZU} \end{bmatrix} \quad (5.21)$$

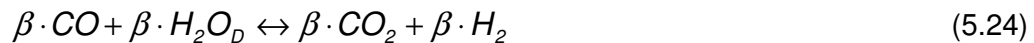
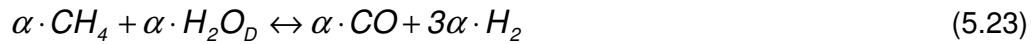
Die aus der Matrix (5.21) ermittelten Änderungen der Stoffmengenströme der Reichgasreaktion geben aus der Differenz mit den eintretenden Stoffströmen nach der Verdampfung die Stoffmengenströme der für die Dampfreformierung zur Verfügung stehenden Edukte an. Die Reichgasreaktion bietet damit die Grundlage zur Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung der Dampfreformierung. Der Gleichgewichtsberechnung der Stoffmengenbilanz des Dampfreformers und folgender Bilanzen für die CO - Gasreinigungsstufen liegt ein von Kowaczek u.a. [7] angegebenes Verfahren zugrunde.

Die Zusammensetzung des der Dampfreformierung zuströmenden Rohgases wird zuerst auf die enthaltene Stoffmenge Methan normiert:  $CH_4 = 1 \text{ Mol}$ ;  $H_2O = a \text{ Mole}$ ;  $CO_2 = c \text{ Mole}$ ;

Eduktseite:



Die Dampfreformierung läuft über die beiden Hauptsummenreaktionen (2.3) und (2.4) ab. Wobei für jede der Reaktionen



ein Umsatzgrad definiert wird.

$$\alpha = \frac{CH_{4, \text{umgesetzt}}}{CH_{4, \text{zugeführt}}} \quad (5.25)$$

und

$$\beta = \frac{CO_{\text{umgesetzt}}}{CO_{\text{gebildet}}} \quad (5.26)$$

$\alpha$  und  $\beta$  bilden die Basis der Stoffmengenbilanz.

Es gilt nach [7]:

$\alpha$       Zahl der umgesetzten Mole  $CH_4$  nach (5.23)

$\beta$       Zahl der umgesetzten Mole  $CO$  nach (5.24)

Für den  $CH_4$ - Umsatz  $\alpha$  und den  $CO$ - Umsatz  $\beta$  gilt nach [7]:

$$0 < \beta < \alpha < 1$$

Über die Umsatzgrade für die Gleichgewichtsreaktionen und die Anzahl der umgesetzten Mole der Komponenten

$$CH_4 = 1 - \alpha$$

$$H_2O = a - \alpha - \beta$$

$$CO = \alpha - \beta$$

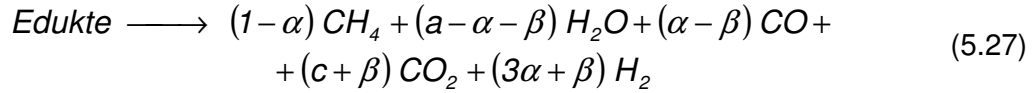
$$CO_2 = c + \beta$$

$$H_2 = 3\alpha + \beta$$

$$(\sum \text{umgesetzte Mole der Komponenten} = 1 + a + c + 2\alpha)$$

lässt sich die Produktzusammensetzung angeben.

Produktseite:



Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes für die Reaktionen ermöglicht die Berechnung der druck- und temperaturabhängigen Stoffmengenänderungen im Reaktionsgleichgewicht. Das Massenwirkungsgesetz über die Partialdrücke der Komponenten ergibt die temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante  $K_p(T)$  der Wassergasreaktion. Für die Partialdrücke werden nach [7] die ermittelten Stöchiometrieverhältnisse der Komponenten eingesetzt:

$$K_{pW}(T) = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{(c+\beta)(3\alpha+\beta)}{(\alpha-\beta)(a-\alpha-\beta)} \quad (5.28)$$

Ebenso gilt für die Methanspaltung nach [7]: Für die Partialdrücke werden die ermittelten Stöchiometrieverhältnisse der Komponenten unter Einbeziehung des Gesamtdruckes der Reaktion  $p_{ges}$  mit der Summe der umgesetzten Mole der Komponenten  $(1+a+c+2\alpha)$  eingesetzt.

$$K_{pM}(T) = \frac{p_{CO}^2 \cdot p_{H_2}^2}{p_{CH_4} \cdot p_{CO_2}} = \frac{(\alpha-\beta)^2 (3\alpha+\beta)^2}{(1-\alpha)(c+\beta)(1+a+c+2\alpha)^2} p_{ges}^2 \quad (5.29)$$

Beide Gleichgewichtskonstanten sind als Funktion der Temperatur bekannt und gegeben. In den Gleichungen entsteht die Druckabhängigkeit dadurch, dass sich die Gesamtmolzahlen der gasförmigen Reaktionsteilnehmer auf Produkt- und Eduktseite unterscheiden, d.h. bei der Wasserstoffproduktion kommt es zu einer Volumenzunahme.

Zur Berechnung der Umsatzgrade  $\alpha$  und  $\beta$  werden die Gleichungen (5.26) und (5.27) zu einem Gleichungssystem zusammengefasst [7].

$$\beta = -A \pm \sqrt{A^2 + B} = f(\alpha), \quad (5.30)$$

mit

$$A = -\frac{K_{pW} a + c + 3\alpha}{2 (K_{pW} - 1)} \quad (5.31)$$

und

$$B = -\frac{K_{pW} (a - \alpha) \alpha - 3\alpha c}{K_{pW} - 1} \quad (5.32)$$

Durch Umstellen der Gleichung (5.27) nach dem Gesamtdruck erhält man

$$p_{ges} = \frac{1 + a + c + 2\alpha}{(\alpha - \beta)(3\alpha + \beta)} \sqrt{K_{pM} (1 - \alpha)(c + \beta)} = f(\alpha, \beta(\alpha)) = f(\alpha). \quad (5.33)$$

Nach Einsetzen von (5.28) in (5.31) kann man iterativ  $\alpha$  berechnen. Die Temperaturabhängigkeit ergibt sich aus den Funktionen (5.28) und (5.29).

Aus Gleichung (5.25) folgt, mit den entsprechend der Eingangszusammensetzung berechneten Umsätzen, für die Änderung der Stoffmengenströme:

$$\begin{bmatrix} \Delta \dot{n}_{CH_4} \\ \Delta \dot{n}_{CO} \\ \Delta \dot{n}_{CO_2} \\ \Delta \dot{n}_{H_2} \\ \Delta \dot{n}_{H_2O(g)} \end{bmatrix} = \dot{n}_{CH_4, zu} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 1 & -1 \\ 0 & 1 \\ 3 & 1 \\ -1 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \alpha \\ \beta \end{bmatrix} \quad (5.34)$$

Die Matrixschreibweise für die Änderung der Stoffmengenströme begünstigt die rechentechnische Umsetzung zu Simulationszwecken.

## Energiebilanz

Analog den Verhältnissen im Verdampfer grenzen zwei über Wärmeströme gekoppelte Bilanzräume aneinander, siehe Abb. 5.5.

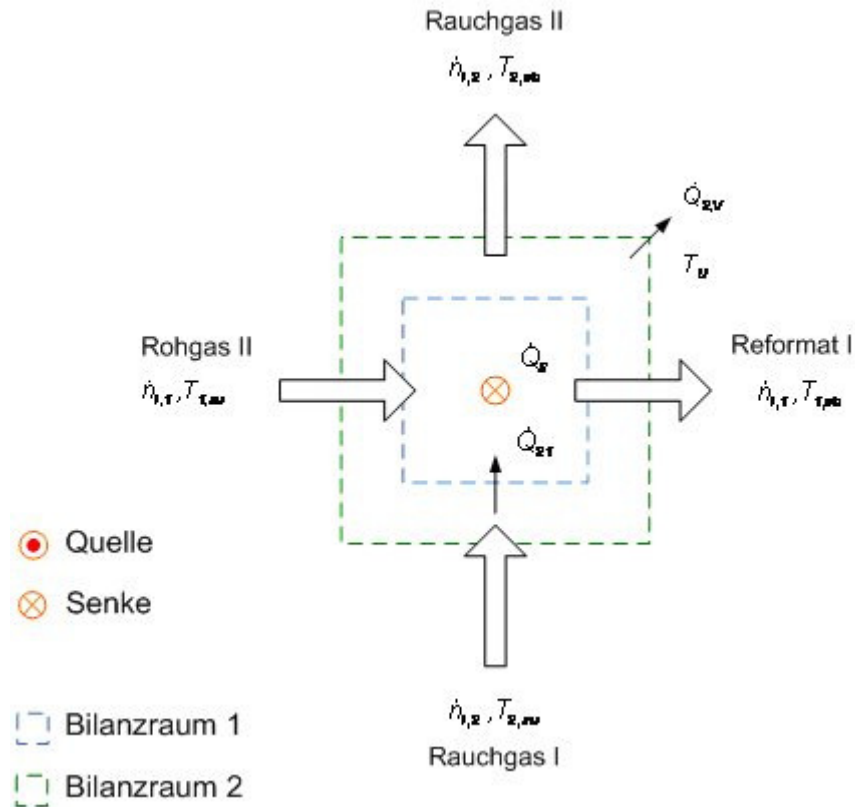


Abb. 5.5: Bilanzskizze Dampfreformer (Gegenstromprinzip)

Für den stationären Fall gilt:

Bilanzraum 1:

$$0 = \sum_{i=1}^N \left[ \dot{n}_{i,1,zu} c_{p,i}(T_{1,zu}) T_{1,zu} - \dot{n}_{i,1,ab} c_{p,i}(T_{1,ab}) T_{1,ab} \right] + \dot{Q}_{21} - \dot{Q}_S \quad (5.35)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_S = \sum_{j=1}^4 \left( \xi \Delta_r H \right)_{Rj} = & \left( \frac{\Delta \dot{n}_{CH_4}}{\nu_{CH_4}} \Delta_r H(T_{1,ab}) \right) + \left( \frac{\Delta \dot{n}_{CO}}{\nu_{CO}} \Delta_r H(T_{1,ab}) \right) + \\ & + \left( \frac{\Delta \dot{n}_{H_2O}}{\nu_{H_2O}} \Delta_r H(T_{1,ab}) \right) + \left( \frac{\Delta \dot{n}_{CO_2}}{\nu_{CO_2}} \Delta_r H(T_{1,ab}) \right) \end{aligned} \quad (5.36)$$

Der Term für den Wärmeübergang  $\dot{Q}_{21}$  im Dampfreformer wird analog Gl. (5.13) gebildet. Für  $\Delta T_M$  wird die Beziehung für die Wärmeübertragung im Gegenstrom herangezogen mit:

$$\Delta T_{gro\beta} = T_{2,zu} - T_{1,ab}$$

$$\Delta T_{klein} = T_{2,ab} - T_{1,zu}$$

Es gilt  $\dot{Q}_{21} = \dot{Q}_S$

Bilanzraum 2:

$$0 = \sum_{i=1}^N \left[ \dot{n}_{i,2,zu} c_{p,i}(T_{2,zu}) T_{2,zu} - \dot{n}_{i,2,ab} c_{p,i}(T_{2,ab}) T_{2,ab} \right] - \dot{Q}_{2,V} - \dot{Q}_{21} \quad (5.37)$$

Der Verlustwärmestrom für den Dampfreformer von Bilanzraum 2 an die Umgebung

$\dot{Q}_{2,V}$  wird analog der allgemeinen Gleichung (5.9) gebildet mit:

$$\Delta T_{gro\beta} = T_{2,zu} - T_U$$

$$\Delta T_{klein} = T_{2,ab} - T_U$$

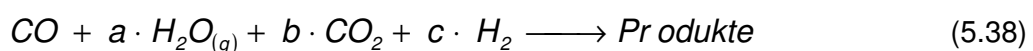
## 5.5 Shift - Reaktoren

In Reihe geschaltete CO – Shift - Stufen senken den CO-Gehalt entsprechend der exothermen Wassergasreaktion nach Gleichung (2.4) im Vol.-% Bereich zugunsten der Produkte Kohlendioxid und Wasserstoff. Es muss eine ausreichende Kühlung gewährleistet sein, damit die anfallende Reaktionswärme die Reaktortemperatur nicht unzulässig erhöht.

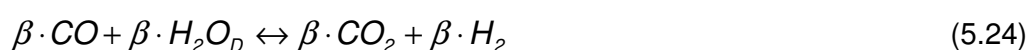
### Stoffmengenbilanz

Zur Berechnung des Umsatzes des auf CO normierten Gemisches ( $CO = 1 \text{ Mol}$ ,  $H_2O_{(g)} = a \text{ Mole}$ ,  $CO_2 = b \text{ Mole}$ ,  $H_2 = c \text{ Mole}$ ) der Reaktanden für die Wassergasreaktion (5.23):

Eduktseite:



Die Gleichgewichtsreaktion:





enthält

$\beta$  als Zahl der umgesetzten Mole  $CO$  nach (5.23).

Über die stöchiometrischen Verhältnisse für die Produkte der Gleichgewichtsreaktion und der Anzahl der umgesetzten Mole der Komponenten:

$$H_2O = a - \beta$$

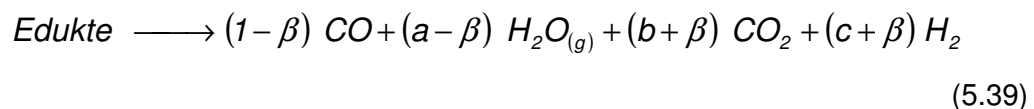
$$CO = 1 - \beta$$

$$CO_2 = b + \beta$$

$$H_2 = c + \beta$$

ergibt sich die Gleichgewichtszusammensetzung:

Produktseite:



Es lässt sich analog Kapitel 5.4 aus dem Massenwirkungsgesetz mit der bekannten Gleichgewichtskonstante  $K_p(T)$  der Wassergasreaktion folgender Zusammenhang ableiten:

$$K_{pW}(T) = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{(b + \beta)(c + \beta)}{(1 - \beta)(a - \beta)}. \quad (5.41)$$

Die Lösung für  $\beta$  ergibt eine quadratische Gleichung der Form:

$$\beta = -A - \sqrt{A^2 - B} \quad (5.42)$$

mit

$$A = \frac{K_{pW} (1 + a) + b + c}{2 (1 - K_{pW})} \quad (5.43)$$

und

$$B = \frac{bc - K_{pW} a}{1 - K_{pW}} \quad (5.44)$$

Die Änderung der Stoffmengenströme der Komponenten der Wassergasreaktion im Shift - Reaktor wird gebildet aus dem zugeleiteten Stoffmengenstrom an Kohlenmonoxid mit dem Umsatz  $\beta$ :

$$\begin{bmatrix} \Delta \dot{n}_{CO} \\ \Delta \dot{n}_{CO_2} \\ \Delta \dot{n}_{H_2} \\ \Delta \dot{n}_{H_2O(g)} \end{bmatrix} = \dot{n}_{CO,zu} \begin{bmatrix} -1 \\ 1 \\ 1 \\ -1 \end{bmatrix} \beta \quad (5.45)$$

### Energiebilanz

Die Energiebilanz beschränkt sich auf den einfachen Zusammenhang über den Bilanzraum entsprechend der Abb. 5.6.

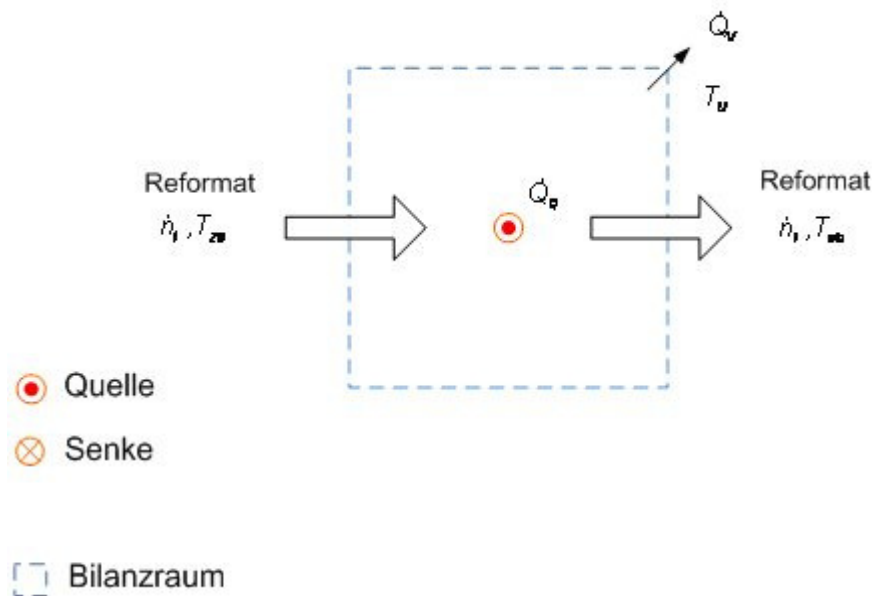


Abb. 5.6: Bilanzskizze Shift - Stufen (Gleichstromprinzip)

Für den Bilanzraum ergibt sich:

$$0 = \sum_{i=1}^N [\dot{n}_{i,zu} c_{p,i} (T_{zu}) T_{zu} - \dot{n}_{i,ab} c_{p,i} (T_{ab}) T_{ab}] - \dot{Q}_Q - \dot{Q}_V \quad (5.46)$$

$$\dot{Q}_Q = \xi \Delta_r H = \frac{\Delta \dot{n}_{CO}}{\nu_{CO}} \Delta_r H(T_{ab}) + \frac{\Delta \dot{n}_{H_2O}}{\nu_{H_2O}} \Delta_r H(T_{ab}) \quad (5.47)$$

Der Verlustwärmestrom der Shiftreaktoren an die Umgebung  $\dot{Q}_V$  wird ebenfalls analog der allgemeinen Gleichung (5.9) gebildet mit  $(k A)_{\text{Reaktor, Dämmung}}$  ( $A$  gedämmte Oberfläche,  $k$  Dämmmaterial) und

$$\Delta T_{\text{groß}} = T_{\text{ab}} - T_U$$

$$\Delta T_{\text{klein}} = T_{\text{zu}} - T_U$$

## 5.6 SelOx - Reaktoren

Nach den Shift - Reaktoren befindet sich die CO - Konzentration im Reformatgas noch nicht auf dem für den Betrieb einer PEM - Brennstoffzelle akzeptablen Niveau. Es folgt noch die CO - Gasfeinreinigung durch stufenweise selektive Oxidation, in der Kohlenmonoxid, mit vor dem Prozess zugegebener Luft, oxidiert wird. In den Reaktoren finden die zwei vollständig ablaufenden Reaktionen (2.8) und (2.9) statt (siehe Kapitel 2.2.2).

Die Selektivität der verwendeten Katalysatoren sorgt dafür, dass der oxidierte Wasserstoffanteil gering bleibt. Zahlenmäßig kann sie als Verhältnis der Umsätze der beiden Oxidationsreaktionen beschrieben werden. In der Literatur wird ein Verhältnis von ca. 1 angegeben. [6]

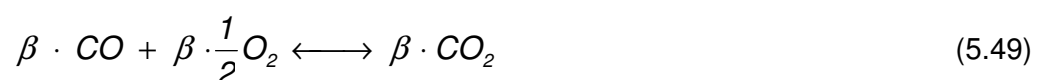
### Stoffmengenbilanz

Ziel der selektiven Oxidation ist neben dem Abbau des CO-Gehaltes auf nahezu Null eine geringe Wasserstoffoxidation. Die zugegebene Luftmenge muss deshalb so gering wie möglich gehalten werden. Zusätzlich führt die Oxidationswärme bei zu großem Luftzuschuss zu einer Überhitzung des Reaktors und damit zum Verlassen des zulässigen Temperaturfensters der Katalysatoren.

Der zur Verfügung stehende Sauerstoff teilt sich im Verhältnis

$$v = \frac{O_2}{O_2} = \frac{\beta}{\gamma} \quad (5.48)$$

mit:





auf die Gleichgewichtsreaktionen auf. Das Verhältnis  $\nu$  bezeichnet die Selektivität der eingesetzten Katalysatoren der selektiven Oxidation. Es bestimmt die Leistungsfähigkeit der Gasfeinreinigungsstufe, ist wesentlich von der Katalysatorzusammensetzung abhängig und wird in der Regel experimentell ermittelt.

Es gilt:

$\beta$  Zahl der umgesetzten Mole  $CO$  nach (5.49)

$\gamma$  Zahl der umgesetzten Mole  $H_2$  nach (5.50).

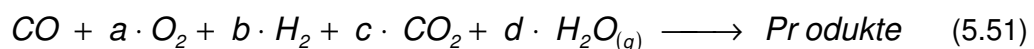
$\beta$  kann maximal 1 betragen. Für  $\gamma$  gilt:  $\gamma \leq b$  (Eduktseite  $H_2 = b$  Mole).

#### Festgelegte Bedingungen für die Selektive Oxidation:

Ist zu wenig Kohlenmonoxid im Eingangsgemisch, oxidiert es vollständig. Der verbleibende Sauerstoff reagiert ebenso vollständig mit Wasserstoff der im Überschuss vorhanden ist. Bei zu geringer Luftmenge bleibt ein Restgehalt an  $CO$ .

Zur Berechnung des Umsatzes des auf  $CO$  normierten Gemisches der Reaktanden ( $CO = 1$  Mol;  $O_2 = a$  Mole;  $H_2 = b$  Mole;  $CO_2 = c$  Mole;  $H_2O_{(g)} = d$  Mole) ergibt sich:

#### Eduktseite:



Über die stöchiometrischen Verhältnisse für die Produkte der Gleichgewichtsreaktion und der Anzahl der umgesetzten Mole der Komponenten

$$CO = 1 - \beta$$

$$O_2 = a - \frac{1}{2}(\beta + \gamma)$$

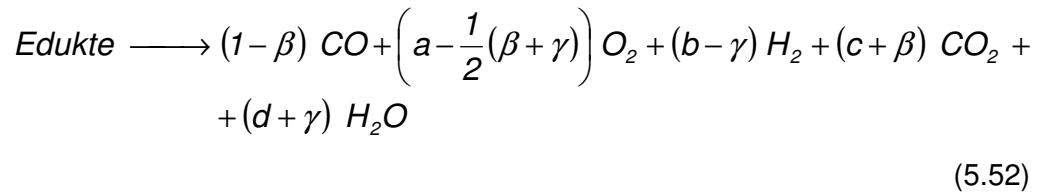
$$H_2 = b - \gamma$$

$$CO_2 = c + \beta$$

$$H_2O = d + \gamma$$

ergibt sich die Produktzusammensetzung.

Produktseite:



Es ergeben sich Kohlenmonoxidumsatz  $\beta$  mit der Selektivität  $v$  (Gleichung 5.48) und Wasserstoffumsatz  $\gamma$ , abgeleitet aus den stöchiometrischen Verhältnissen und den oben festgelegten Bedingungen für die selektive Oxidation zu:

$$\beta = 2 \frac{v}{v+1} a \quad (5.53)$$

und

$$\gamma = 2a - \beta \quad (5.54)$$

Die Änderung der Stoffmengenströme der Komponenten der Kohlenmonoxid- und Wasserstoffoxidation im SelOx - Reaktor wird gebildet aus dem zugeleiteten Stoffmengenstrom an Kohlenmonoxid mit dem Umsätzen  $\beta$  und  $\gamma$ :

$$\begin{bmatrix} \Delta \dot{n}_{\text{CO}} \\ \Delta \dot{n}_{\text{CO}_2} \\ \Delta \dot{n}_{\text{H}_2} \\ \Delta \dot{n}_{\text{H}_2\text{O(g)}} \\ \Delta \dot{n}_{\text{O}_2} \end{bmatrix} = \dot{n}_{\text{CO,zu}} \begin{bmatrix} -1 & 0 \\ 1 & 0 \\ 0 & -1 \\ 0 & 1 \\ -1/2 & -1/2 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} \beta \\ \gamma \end{bmatrix} \quad (5.55)$$

## Energiebilanz

Analog den Shift - Reaktoren wird die Bilanzskizze für die SelOx - Reaktoren abgeleitet nach Abb. 5.6. Es ergibt sich eine Abweichung aufgrund des Luftzusatzes. Die zur SelOx geführten Medien liegen damit auf unterschiedlichen Temperaturniveaus.

Für die Änderung der Stoffmengenströme der einzelnen Komponenten ergibt sich:

$$0 = \sum_{i=1}^N \left[ \dot{n}_{i,zu} c_{p,i} (T_{i,zu}) T_{i,zu} - \dot{n}_{i,ab} c_{p,i} (T_{i,ab}) T_{i,ab} \right] - \dot{Q}_Q - \dot{Q}_V \quad (5.56)$$

$$\begin{aligned} \dot{Q}_Q = \sum_{j=3}^4 (\xi \Delta_r H)_{Rj} &= \frac{\Delta \dot{n}_{CO}}{\nu_{CO}} \Delta_r H (T_{1,ab}) + \frac{\Delta \dot{n}_{H_2O}}{\nu_{H_2O}} \Delta_r H (T_{1,ab}) + \\ &+ \frac{\Delta \dot{n}_{CO_2}}{\nu_{CO_2}} \Delta_r H (T_{1,ab}) \end{aligned} \quad (5.57)$$

Der Verlustwärmestrom der SelOx - Reaktoren an die Umgebung  $\dot{Q}_V$  wird ebenfalls analog der allgemeinen Gleichung (5.9) gebildet mit  $(k A)_{Reaktor,Dämmung}$  ( $A$  gedämmte Oberfläche,  $k$  Dämmmaterial) und:

$$\Delta T_{gro\beta} = T_{ab} - T_U$$

$$\Delta T_{klein} = T_{zu} - T_U$$

## 5.7 Zwischenkühlungen

Für den Betrieb der einzelnen Gasreinigungsstufen sind deren notwendige Gaseintrittstemperaturen, abhängig von den zum Einsatz kommenden Katalysatoren und der technischen Ausführung der Reaktoren, einzustellen. In der räumlichen der Anordnung Gasreinigungsstufen zueinander liegt ein Energieeinsparpotential. Die Temperierung des Reformatgasvolumenstromes kann durch Gas/Gas- Wärmeübertrager effektiv geregelt werden.

### Gas / Gas - Wärmeübertrager

Bei den Gas / Gas Wärmeübertragern handelt es sich in der Regel um Kreuzstromwärmübertrager. Das Prozessgas wird mit Luft als Medium gekühlt. Im Normalbetrieb finden keine Veränderungen der chemischen Zusammensetzung oder Aggregatzustandswechsel statt. Abb. 5.7 zeigt eine Bilanzskizze des Wärmeübertragers.

In den folgenden Bilanzgleichungen wird die Abhängigkeit des übertragenen Wärmestromes von den Strömungsgeschwindigkeiten (bzw. Gasvolumenströmen) durch einen linearen Ansatz berücksichtigt.

Außerdem ist bei Kreuzstrom die mittlere Temperaturdifferenz geringer als im Gegenstrombetrieb. Dies kommt durch den Korrekturfaktor  $\varepsilon$  vor der mittleren logarithmischen Temperaturdifferenz für Gegenstrom  $\Delta T_M$  zum Ausdruck. [49] Der Korrekturfaktor  $\varepsilon$  ist stets kleiner als 1, er ist für Kreuzstrom ermittelt worden und in der Literatur [52] angegeben.

Bilanzraum 1:

$$0 = \sum_{i=1}^N \left[ \dot{n}_{i,zu} c_{p,i} (T_{1,zu}) T_{1,zu} - \dot{n}_{i,ab} c_{p,i} (T_{1,ab}) T_{1,ab} \right] - \dot{Q}_{1,V} - \dot{Q}_{12} \quad (5.58)$$

$$\dot{Q}_{1,V} = (k A)_{Kühler,1} (T_{m,Kühler,1} - T_U) \quad (5.59)$$

$T_{m,Kühler,1}$  mit:

$$\Delta T_{gro\beta} = T_{1,zu} - T_U$$

$$\Delta T_{klein} = T_{1,ab} - T_U$$

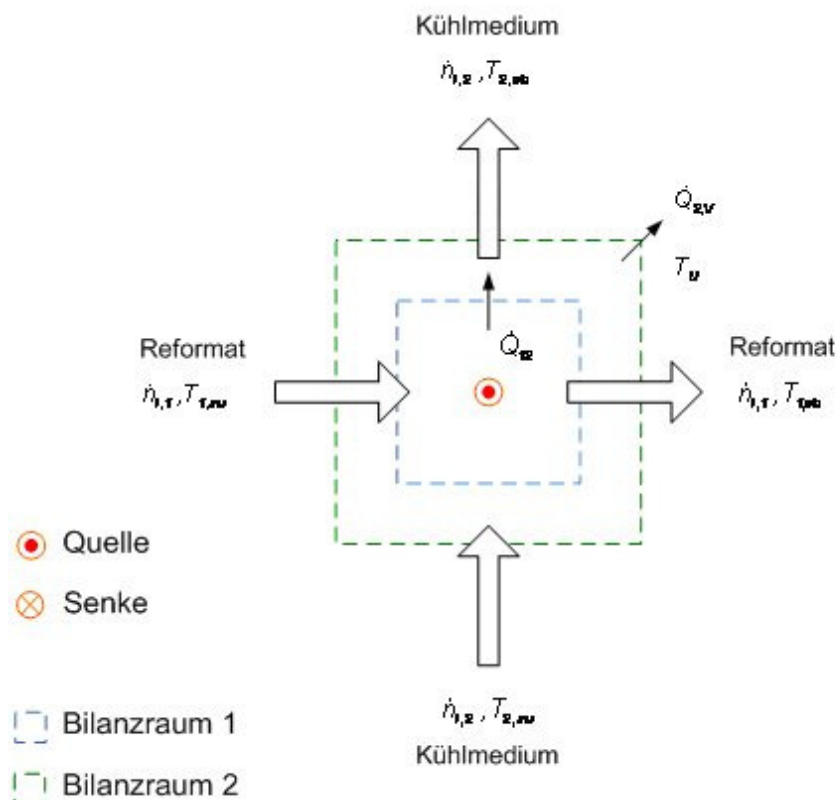


Abb. 5.7: Bilanzskizze Gas / Gas - Kreuzstromwärmeübertrager

Term für den Wärmeübergang von Bilanzraum 1 zu Bilanzraum 2:

$$\dot{Q}_{12} = (k A)_{\text{Kühler},12} \varepsilon \Delta T_M \quad (5.60)$$

Für  $\Delta T_M$  wird die Beziehung für die Wärmeübertragung im Gegenstrom herangezogen:

$$\Delta T_{\text{groß}} = T_{1,\text{zu}} - T_{2,\text{ab}}$$

$$\Delta T_{\text{klein}} = T_{1,\text{ab}} - T_{2,\text{zu}}$$

Bilanzraum 2:

$$0 = \sum_{i=1}^N [\dot{n}_{i,\text{zu}} c_{p,i} (T_{2,\text{zu}}) T_{2,\text{zu}} - \dot{n}_{i,\text{ab}} c_{p,i} (T_{2,\text{ab}}) T_{2,\text{ab}}] - \dot{Q}_{2,V} + \dot{Q}_{12} \quad (5.61)$$

$$\dot{Q}_{2,V} = (k A)_{\text{Kühler},2} (T_{m,\text{Kühler},2} - T_U) \quad (5.62)$$

$T_{m,\text{Kühler},2}$  mit:

$$\Delta T_{\text{groß}} = T_{2,\text{zu}} - T_U$$

$$\Delta T_{\text{klein}} = T_{2,\text{ab}} - T_U$$

Der Prozessgasvolumenstrom kann aus vorhandenen Messwerten ermittelt werden. Für den Lüfter ist die Kennlinie des Herstellers für den stellsignalabhängigen Luftvolumenstrom in Abhängigkeit vom Druck erforderlich.

## 5.8 Reformatgaskühlung Stackeintritt

Im letzten Schritt der Reformatgaskonditionierung ist die Temperierung des Anodengasvolumenstromes auf die entsprechende Eintrittstemperatur des Brennstoffzellenstacks vorzunehmen. Diese Temperatur ist abhängig vom jeweiligen Betriebszustand des Stacks mit den dafür vorgegebenen Betriebsparametern.



## Gas / Flüssigkeit - Wärmeübertrager

Die Konditionierung des Reformates auf Stackeintrittstemperatur wird aufgrund der abzuführenden Wärmemenge üblicherweise durch Gas/Wasser Wärmeübertrager realisiert (siehe Bilanzskizze Abb. 5.8).

Der übertragene Wärmestrom wird vereinfacht analog zum Luftkühler als linear abhängig von den Volumenströmen angesetzt (5.64).

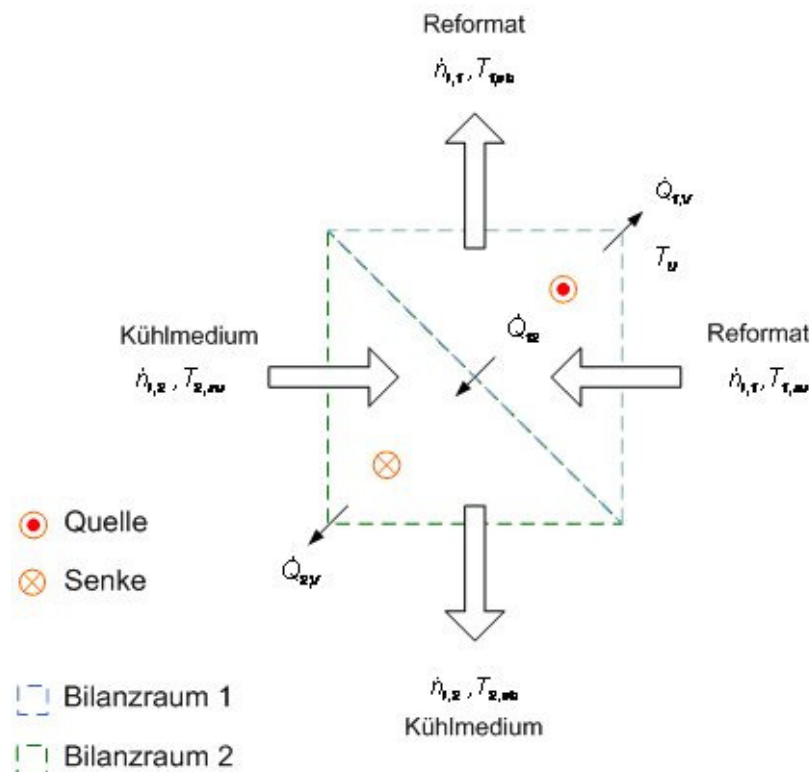


Abb. 5.8: Bilanzskizze Gas/Flüssigkeit - Wärmeübertrager

Bilanzraum 1 (Reformatgasseite):

$$0 = \sum_{i=1}^N \left[ \dot{n}_{i,zu} c_{p,i} (T_{1,zu}) T_{1,zu} - \dot{n}_{i,ab} c_{p,i} (T_{1,ab}) T_{1,ab} \right] - \dot{Q}_{12} - \dot{Q}_{1,v} \quad (5.63)$$

Term für den Wärmeübergang von Bilanzraum 1 zu Bilanzraum 2:

$$\dot{Q}_{12} = (k A)_{Kühler,12} \Delta T_M \quad (5.64)$$

Für  $\Delta T_M$  wird die Beziehung für die Wärmeübertragung im Gegenstrom herangezogen.

$$\Delta T_{gro\beta} = T_{2,ab} - T_{1,zu}$$

$$\Delta T_{klein} = T_{1,zu} - T_{1,ab}$$

Bilanzraum 2 (Flüssigkeitsseite):

$$0 = \sum_{i=1}^N [\dot{n}_{i,zu} c_{p,i}(T_{2,zu}) T_{2,zu} - \dot{n}_{i,ab} c_{p,i}(T_{2,ab}) T_{2,ab}] - \dot{Q}_{2,V} + \dot{Q}_{12} \quad (5.65)$$

$$\dot{Q}_{2,V} = (k A)_{Kond,2} (T_{m,Kond,2} - T_U) \quad (5.66)$$

$T_{m,Kond,2}$  mit:

$$\Delta T_{gro\beta} = T_{2,zu} - T_U$$

$$\Delta T_{klein} = T_{2,ab} - T_U.$$

Ähnlich wie beim Luftkühler ist der Volumenstrom des Kühlmedium unbekannt. Er hängt neben der Einstellung einer Drosselung und Mischung (z.B. Drosselventil und Mischventil für Bypass) auch vom Wasservordruck ab.

## 6 Analyse von Varianten

Auf der Basis der Analyse der unter 4.1 definierten Module werden im Folgenden Varianten der Reformatgasaufbereitung aus der Verknüpfung von Modulen gebildet, deren Anordnung u.a. mit Hilfe der beschriebenen, graphischen Pinch - Methode (siehe Abb. 4.5) bestimmt wird. Die einzelnen Varianten wurden nach dem energetischen Gesamtwirkungsgrad, den auftretenden Verlustwärmeströmen sowie den notwendigen Wärmeübertragerflächen beurteilt. Darüber hinaus sind abschließend zwei Vorzugsvarianten ausgewählt und durch Integration in den Primärkühlkreis eines PEM - Brennstoffzellenstacks um eine Abgaskondensation aus der Beheizung der Reformatgasaufbereitung erweitert worden.

### 6.1 Definition von Parametern und Analyse der Module

Zur Analyse der einzelnen Module dient ein statisches Bilanzmodell. Grundlage der Bilanz bilden die Einzelmodelle zur Berechnung der Gaszusammensetzung in den einzelnen Reaktoren nach Kap. 5. Zur Vereinfachung beschränkt sich die Berechnung lediglich auf die chemischen Gleichgewichte. Dies ist zulässig, da durch die eingesetzten Katalysatoren schon bei niedrigen Temperaturen das Gleichgewicht erreicht wird.

Innerhalb des Modells wird mit Hilfe der vorgestellten Ansätze folgender Berechnungsablauf realisiert:

- Berechnung der Gaszusammensetzung nach den vorgegebenen Zieltemperaturen, dem Systemdruck und dem S/C-Verhältnis in den Reaktoren.
- Bestimmung der Reaktionsenthalpien aus der Veränderung der Gaszusammensetzung und Berechnung der Enthalpieströme im Reformatgasstrom.
- Berechnung der Wärmeverluste im System und Ermittlung des Beheizungs- bzw. Kühlbedarfes zur Einhaltung der vorgegebenen Zieltemperaturen.
- Berechnung des Energiebedarfes aus der Verbrennung von Erdgas und eines Zusatzenergieträgers, dem Anodenrestgas aus der PEM - Brennstoffzelle.

Im Ergebnis der Berechnung werden der erzeugte Wasserstoffstrom und alle anderen Produkte (Abgase, Kondensate) sowie der Medienbedarf aller Edukte und

Hilfsmedien (Kühlwasser, Kühlluft) berechnet. Für alle Schnittstellen werden die Gaszusammensetzungen, die Volumenströme und Gaseigenschaften ermittelt.

Das Modell dient neben der Bereitstellung von Auslegungsgrößen auch der Parametervariation.

- Ermittlung von energetisch optimalen Anordnungen von Reaktoren und Wärmeübertragern zur Konditionierung der Gasströme.
- Bestimmung optimaler Zielparameter (S/C-Verhältnis, Reaktortemperaturen) zur Führung des Prozesses.
- Untersuchung des Einsatzes von Kathodenrestluft und / oder Anodenrestgas des PEM - Brennstoffzellenstacks zur Beheizung des Gasaufbereitungsprozesses.

Die Parameter zur energetischen Bewertung von Modulen sind dabei nach deren Funktion zu unterscheiden. Für Module in denen Stoffumwandlungen bestimmt durch chemische Reaktionen bzw. Änderung des Aggregatzustandes der Medien (z.B. Verdampfer) stattfinden sind folgende Parameter zweckmäßig:

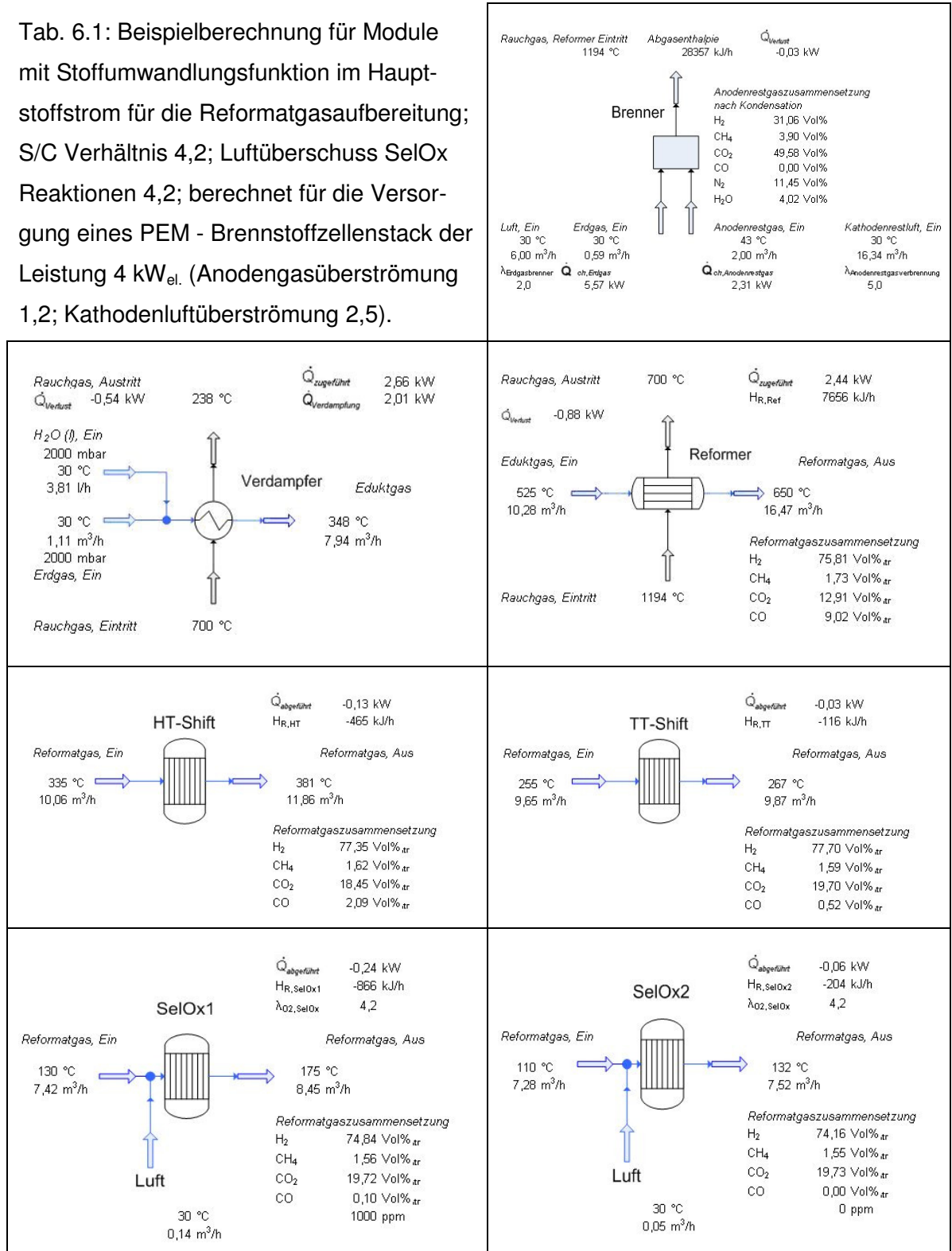
- zugeführte und / oder abgeführte Wärmeströme  $\dot{Q}$ ,
- aufgenommene bzw. abgegebene Reaktionsenthalpieströme  $\dot{H}_R$ ,
- ein- und ausgehenden Volumenströme der Medien  $\dot{V}_{zu}$ ;  $\dot{V}_{ab}$ ,
- Eintritts- und Austrittstemperaturen der Medien  $T_{zu}$ ;  $T_{ab}$ ,
- Produktgaszusammensetzungen am Austritt.

Die notwendigen Reaktorvolumina werden zur allgemeinen Charakterisierung der Module nicht herangezogen, da diese von der Art der zum Einsatz kommenden Katalysatoren bzw. von den Geometrien der Katalysatorträger (z.B. Matrixträger oder Schüttung) abhängen und je nach Hersteller variieren können. Der Reaktionsumsatz an den Katalysatoren wird in den Produktgaszusammensetzungen am Austritt der Module berücksichtigt.

Alle im Kapitel 6.1 durchgeführten Beispielrechnungen für Module beziehen sich auf gleiche Randbedingungen. Gewählt wurden für die Dampfreformierung ein S/C - Verhältnis von 4,2 mit anschließender CO - Reinigung bei einem Luftüberschuss der SelOx Reaktionen von 4,2 (siehe auch Kap. 2.1.1 und 2.2.2). Berechnet wurde die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW<sub>el.</sub> bei einer Anodengasüberströmung von 1,2 und einer Kathodenluftüberströmung von 2,5. Parameter der einzelnen Module in denen Stoffumwandlungen stattfinden werden im Folgenden beispielhaft in der Tabelle 6.1 dargestellt. Sie sind ein Beispiel für den

Volllastfall eines Reformatgasaufbereitungssystems zur Versorgung des oben genannten PEM - Brennstoffzellenstacks. Zur Beheizung des Gasaufbereitungsprozesses werden das Anodenrestgas und die Kathodenrestluft der Brennstoffzelle sowie Erdgas und Verbrennungsluft genutzt.

Tab. 6.1: Beispielberechnung für Module mit Stoffumwandlungsfunktion im Hauptstoffstrom für die Reformatgasaufbereitung; S/C Verhältnis 4,2; Luftüberschuss SelOx Reaktionen 4,2; berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW<sub>el</sub>. (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5).



Module in denen energetisch betrachtet nur Wärmeübertragung zwischen den zum Einsatz kommenden Medien stattfindet werden vorzugsweise nach folgenden Parametern charakterisiert:

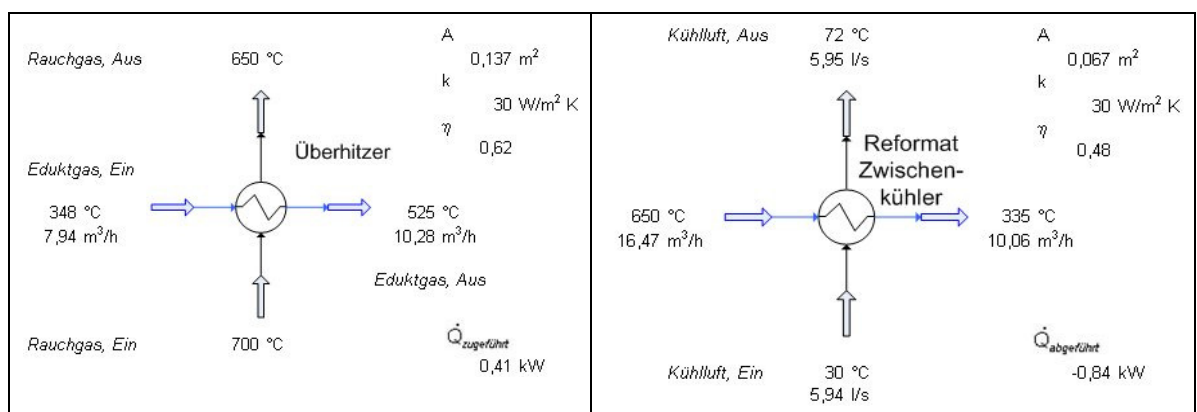
- zugeführte und / oder abgeführte Wärmeströme bzw. Verlustwärmeströme  $\dot{Q}$ ,
- ein- und ausgehenden Volumenströme der Medien  $\dot{V}_{zu}; \dot{V}_{ab}$ ,
- Eintritts- und Austrittstemperaturen der Medien  $T_{zu}; T_{ab}$ ,
- notwendige Wärmeübertragerfläche  $A$ ,
- energetischer Wirkungsgrad  $\eta$ .

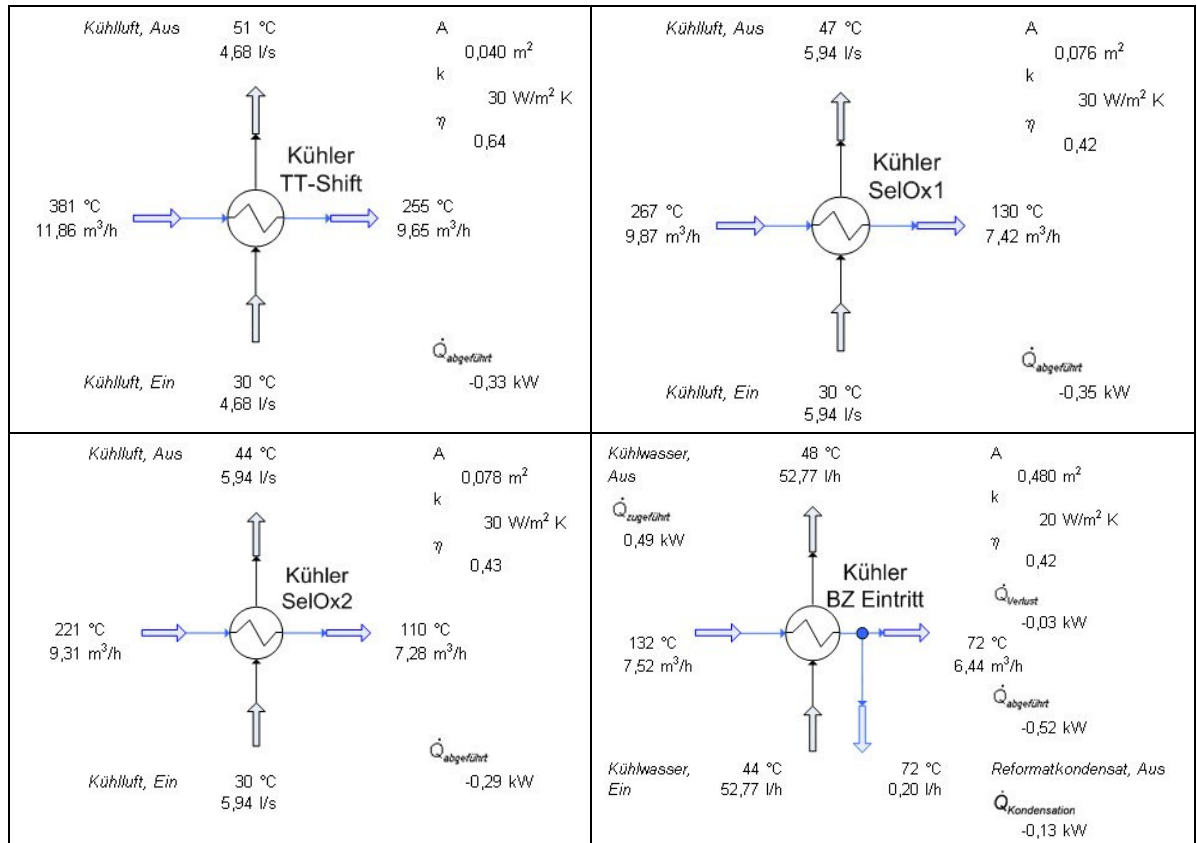
Der mit dem Modell berechnete energetische Wirkungsgrad  $\eta$  der Module bzw. der energetische Gesamtwirkungsgrad  $\eta_{gesamt}$  der Varianten (Kap. 6.2) ergibt sich nach [49, 50] aus dem Quotienten der Summe der dem gesamten Prozess nutzenden Energieströme  $\sum \dot{E}_N$  (bzw. Summe der Energieverlustströme  $\sum \dot{E}_V$ ) und der Summe der für den Prozess aufgewandten Energieströme  $\sum \dot{E}_A$ . (Zur Definition der genannten Energieströme siehe Tab. 12.1 im Anhang, Kap. 12.)

$$\eta_{gesamt} = \frac{\sum \dot{E}_N}{\sum \dot{E}_A} = 1 - \frac{\sum \dot{E}_V}{\sum \dot{E}_A} \quad (6.1)$$

Module zur Wärmeübertragung im Hauptstoffstrom an verschiedene Medien, mit den oben genannten Parametern, sind im Folgenden für ein Beispiel in der Tabelle 6.2 dargestellt. Die Zusammenfassung der Verlustwärmeströme  $\dot{Q}_V$  ist in Tab. 12.2 im Anhang, Kap. 12 aufgeführt.

Tab. 6.2: Beispielberechnung für Module zur Wärmeübertragung im Hauptstoffstrom für die Reformatgasaufbereitung; S/C Verhältnis 4,2; Luftüberschuss SeIOx 4,2; berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW<sub>el</sub>. (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5).





### Analyse der Module

Das Modul Brenner kennzeichnet sich durch den kombinierten Einsatz der Brennstoffe Erdgas mit Verbrennungsluft und zurückgeführtem, abgereichertem Anodenrestgas mit Kathodenabluft vom PEM - Brennstoffzellenprozess aus. Bei angegebener Eintrittstemperatur und Anodenüberströmung von 1,2 verfügt das mit Feuchte gesättigte Anodenrestgas im berechneten Beispiel noch über einen Anteil an brennbaren Komponenten von ca. 35 Vol.%. Das berechnete Verhältnis von Erdgas als Eduktgas im Prozess zu eingesetztem Erdgas für die Beheizung des Gasaufbereitungsprozesses beträgt dabei 1,67. Für den Fall der Beheizung ohne Anodenrestgasrückführung liegt das Verhältnis bei 1,18, was einer theoretischen Einsparung des Brennstoffes Erdgas von ca. 29,8 % bei Volllast entspricht. Daraus wird ersichtlich, dass der Einsatz von Anodenrestgas zur Beheizung eines PEM - Brennstoffzellensystems sinnvoll ist.

Das Modul Verdampfer ist gekennzeichnet durch den größten Wärmebedarf im Gasaufbereitungsprozess, dieser entspricht ca. 39,6 % des insgesamt aufgenommen Wärmestroms. Dabei ist für die Verdampfungswärme ein Anteil von ca. 75,6 % des für den Verdampfungsprozess notwendigen Wärmestroms aufzubringen. Bei technisch möglicher Variation des S/C Verhältnisses des

eingesetzten Eduktgases von 3,0 nach 5,0 steigt die berechnete Wärmestromaufnahme für den Verdampfer von 2,34 bis zu maximal 2,76 kW bei konstanten Ein- und Austrittstemperaturen für den betrachteten Prozess bei Volllast. Für die Überhitzung der Eduktgase auf Reformereintrittstemperatur ist ein geringer Anteil von ca. 6,1 % des Gesamtwärmebedarfes einzusetzen.

Durch eine verlustarme Kopplung des Überhitzermoduls an das Verdampfermodul besteht ein theoretisches Einsparpotential zwischen beiden Modulen von ca. 4,9 % des aufzubringenden Überhitzungswärmestroms pro 10 K Temperaturverlust.

Der Dampfreformer arbeitet in der Praxis bei einer Eintrittstemperatur des Rohgases im Bereich von 500 bis 550 °C. Die katalytische Reformierungsreaktion läuft in einem vorgegebenen Reaktionstemperaturfenster von 650 bis 750 °C ab. Diese Temperaturspannen bilden die Grundlage für die Modellierung des Reformersmoduls. In Abb. 6.1 sind die mit Hilfe des Modells berechneten Gaszusammensetzungen am Austritt des Reformersmoduls bei konstanten Eintrittsbedingungen für einen weiten Austrittstemperaturbereich dargestellt. Die Temperaturabhängigkeit des Methanumsatzes wird in Abb. 6.1 verdeutlicht.

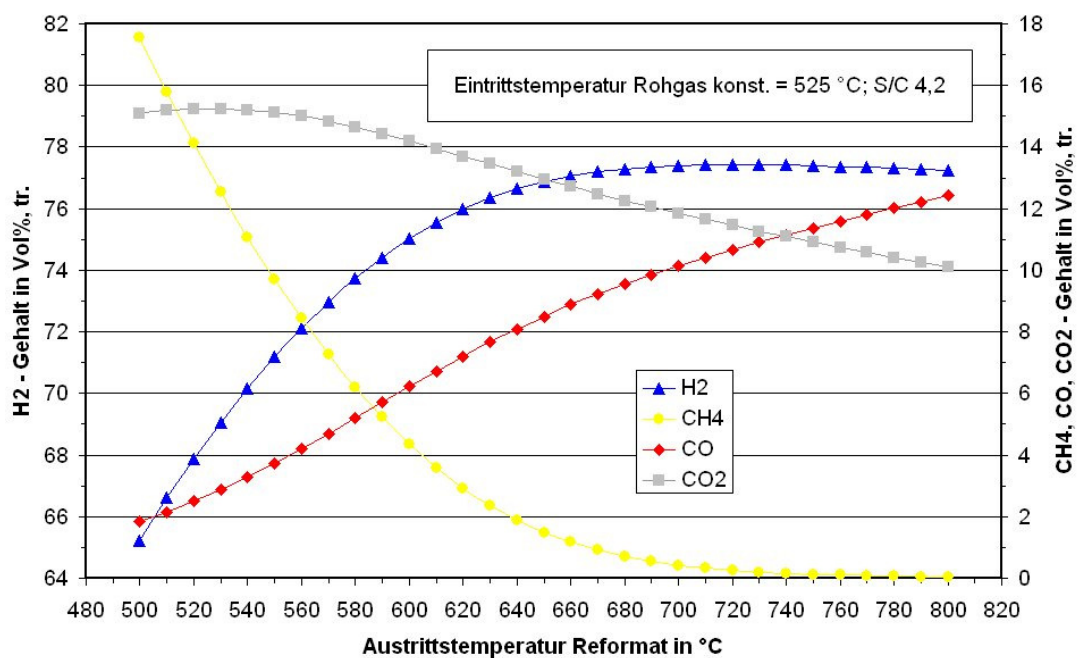


Abb. 6.1: Zusammensetzung des trockenen Reformatgases nach Austritt aus dem Dampfreformer bei konst. Eintrittstemperatur Eduktgas von 525 °C; konst. Druck  $p_{\text{abs}}$  von 1,3 bar; S/C Verhältnis 4,2; berechnet für die Versorgung eines PEM – Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW<sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5).



Ersichtlich wird, dass der Methanumsatz ab 700 °C bei dann optimaler Wasserstoffausbeute seinem Maximum zustrebt. Eine weitere Austrittstemperaturerhöhung ist nach den Berechnungen nicht sinnvoll, da diese nur den unerwünschten, weiteren Anstieg der CO - Konzentration zur Folge hat. Die dem Modul zuzuführenden Enthalpien für den Reaktionsumsatz sowie für die notwendige Temperaturerhöhung des Prozessgasgemisches für gleiche Bedingungen und wie in Abb. 6.1 sind in Abb. 6.2 dargestellt. Dabei variiert der für den Reaktionsumsatz notwendige Reaktionsenthalpiestrom im Bereich von ca. 31,6 bis ca. 32,5 % des für die Gasaufbereitung insgesamt benötigten Energieeinsatzes. Relevant ist hierbei der Austrittstemperaturbereich des Prozessgases aus dem Reformier zwischen 650 und 750 °C. Für die Erhöhung der Temperatur des Prozessgases in den Bereich des Reaktionstemperaturfensters sind dahingehend nur ca. 8,0 bis ca. 11,4 % des gesamten, für die Gasaufbereitung zuzuführenden Enthalpiestromes aufzubringen.

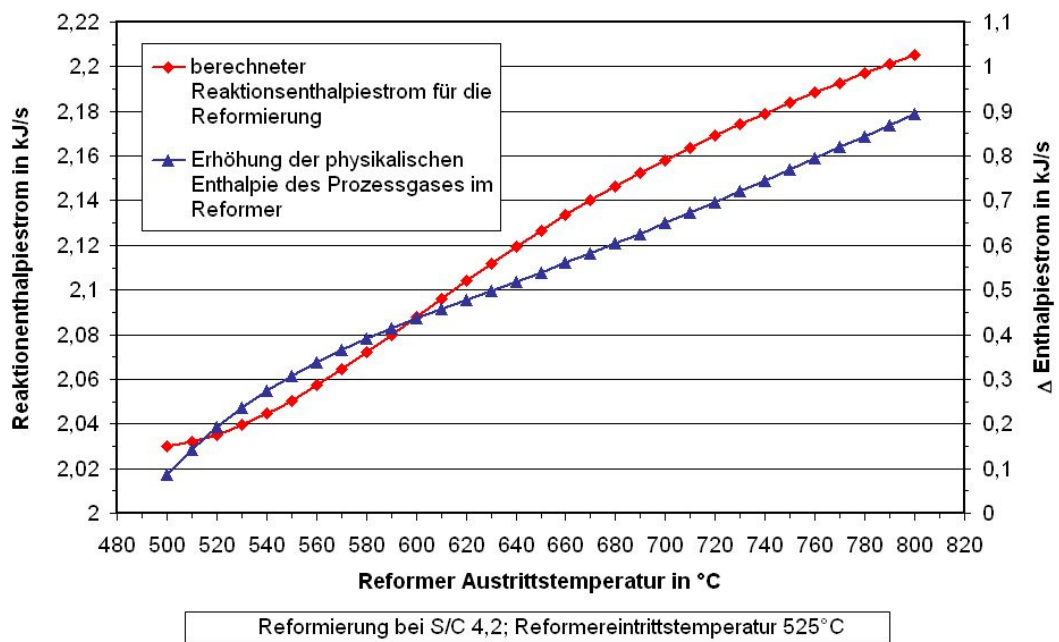


Abb. 6.2: Notwendiger Reaktionsenthalpiestrom und Erhöhung der Enthalpie des Eduktgasgemisches bei konst. Druck  $p_{\text{abs}}$  von 1,3 bar, bei konst. Eintrittstemperatur von 525 °C in den Dampfreformer, berechnet für die Variation der Austrittstemperatur des Prozessgasgemisches; S/C Verhältnis 4,2; zur Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW<sub>el</sub>. (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5).

Die exotherme CO - Konvertierung wird im Modell auf zwei Temperaturstufen, in voneinander getrennten Modulen, verteilt und über Zwischenkühlungsmodule auf ihr

jeweiliges Eintrittstemperaturniveau eingestellt. Die die erzielten CO - Restkonzentrationen sind vom thermodynamischen Gleichgewicht sowie den zum Einsatz kommenden Katalysatortypen abhängig. In der Praxis werden die Shift - Reaktoren so ausgelegt, dass sie das Gleichgewicht erreichen.

In Abb. 6.3. sind mit dem Modell berechnete Gaszusammensetzungen der CO - Konvertierung nach Austritt aus dem HT - Shift Modul angegeben. Sie ergeben sich bei der Variation der Reformertemperatur an dessen Austritt und sich damit ändernder Eintrittstemperaturen für das HT - Shift Modul. Daraus wird ersichtlich, dass der optimale Eintrittsbereich in Abhängigkeit des Katalysatorfensters bei möglichst niedrigen Temperaturen, für den Arbeitsbereich des Reformers von 650 bis 750 °C, liegt. Zu beachten ist dabei dass für die Reduzierung der Eintrittstemperatur in das HT - Shift Modul auf 300 °C ein erhöhter Wärmeabtransport notwendig wird. Dieser Wärmestrom bietet sich für die Nutzung im Bereich der Prozessgasvorwärmung oder Prozessgasüberhitzung an.

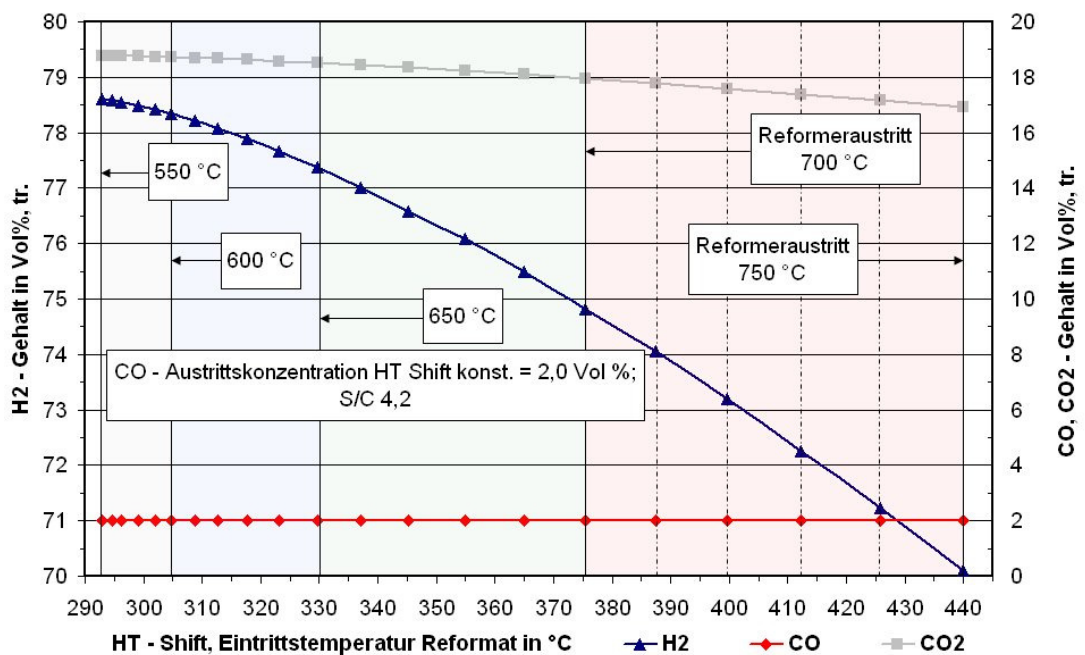


Abb. 6.3: Gaszusammensetzung der CO - Konvertierung nach Austritt aus HT - Shift Modul berechnet für die Variation der Reformeraustrittstemperaturen in Schritten von 10 K (von 550 nach 750 °C) und sich damit verändernder Eintrittstemperaturen des Prozessgases in das HT - Shift Modul; CO - Konzentration konst. = 2,0 Vol %,tr.; konst. Druck  $p_{abs}$  von 1,3 bar; S/C Verhältnis 4,2; berechnet für die Versorgung eines PEM – Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW<sub>el</sub>. (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5).

In Abb. 6.4 sind der frei werdende Reaktionsenthalpiestrom und die Änderung der CO – Austrittskonzentrationen über den Anstieg der Prozessgastemperatur im TT - Shift Modul angegeben. Die Eintrittstemperatur in das TT - Shift Modul wurde von ca. 180 bis ca. 300 °C variiert, so dass in das Kap. 2.2.1 angegebene Temperaturfenster von 200 - 250 °C für die Niedertemperaturkonvertierung eingeschlossen ist. Die Erweiterung des Temperaturbereiches für das TT - Shift Modul bis ca. 300 °C erfolgt durch im Anlagentestbetrieb gewonnene Ergebnisse bei Vollastbetrieb der Reformatgasaufbereitung. Der aufgrund der Erhöhung der Enthalpie des Prozessgases nach der exothermen Reaktion abzuführende Wärmestrom ist klein im Vergleich zu dem für die Konditionierung des Prozessgases auf die Eintrittstemperatur der ersten SelOx Stufe von ca. 130 °C abzuführenden Wärmestrom. An diesem Punkt der Reformatgasaufbereitung beträgt sein Anteil über den gesamten Bereich der Variation der CO – Austrittskonzentration von 1,0 Vol%,tr. bis ca. 0,1 Vol%,tr. zwischen 4,5 und 21 % des abzuführenden Wärmestroms.

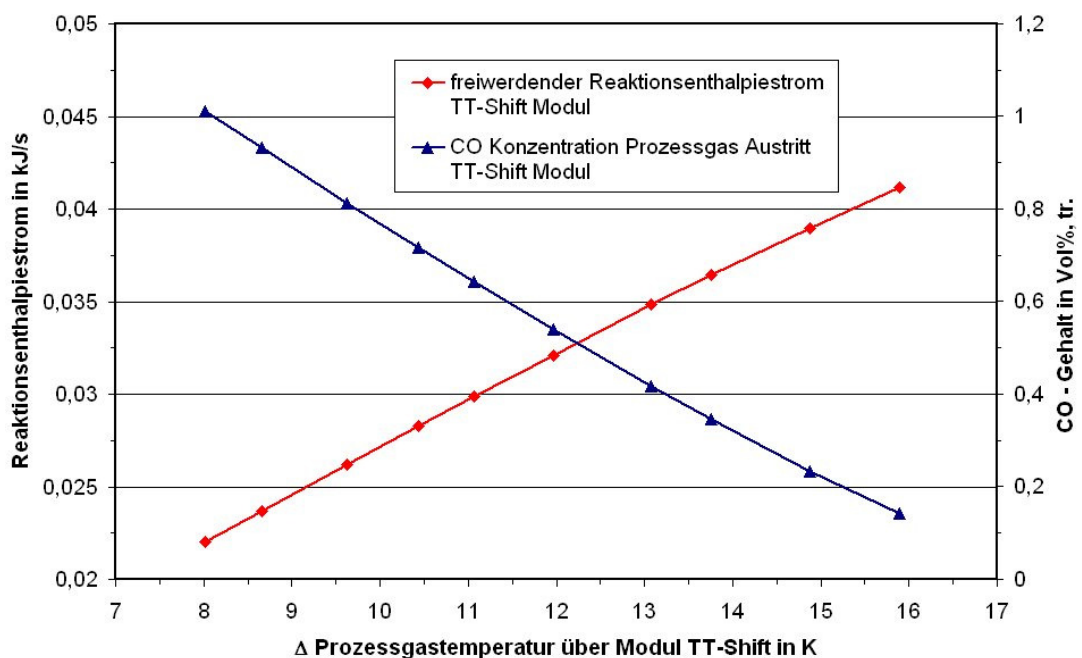


Abb. 6.4: freiwerdender Reaktionsenthalpiestrom im TT - Shift Modul und Absenkung der CO - Konzentration am Austritt bezogen auf die Änderung der Prozessgastemperatur über das TT - Shift Modul; Austrittstemperatur Reformer – Modul konst. = 650 °C; konst. Druck  $p_{\text{abs}}$  von 1,3 bar; S/C 4,2; HT - Shift Modul CO - Austrittskonzentration konst. = 2,0 Vol %,tr.; berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW<sub>el</sub>. (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5).

Die selektive Oxidation wird im Modell in zwei Stufen berechnet. Der Luftfaktor  $\lambda$ , die Eintrittstemperaturen sowie die CO – Austrittskonzentration der ersten Stufe sind variabel. Die katalytische Umsetzung des Luftsauerstoffs ist ein Niedertemperaturprozess und in der Regel vollständig. Berechnet wird die Absenkung des CO – Gehaltes am Austritt der zweiten SelOx - Stufe auf 0 ppm. Das Verhältnis von umgesetztem CO und H<sub>2</sub> ist wesentlich vom Katalysator und dessen Aktivität abhängig. Eine direkte Modellierung, wie bei den Gleichgewichten für Reformier, HT - und TT - Shift Modulen eingesetzt, ist unverhältnismäßig aufwändig. Stattdessen werden, aus den realen Bedingungen gewonnene Umsatzfaktoren empirisch verwendet. Die in diesem abschließenden CO – Feinreinigungsprozess mit Konditionierung auf die notwendige Eintrittstemperaturen der SelOx Module 1 und 2 sowie am Ende auf die Eintrittstemperatur für den BZ - Stack frei werdenden Wärmeströme sind in ihrer Summe von ca. 0,23 bis ca. 0,92 kW bedeutend für die Bilanz. Allerdings bewegen sich die Temperaturen von ca. 220 bis ca. 132 °C bei Prozessgasvolumenströmen von max. ca. 8,7 m<sup>3</sup>/h am Eintritt SelOx 1 bis max. 6,4 m<sup>3</sup>/h am BZ - Eintritt (min. 2,17 m<sup>3</sup>/h bis 1,6 m<sup>3</sup>/h) auf relativ niedrigem Niveau. Dies stellt einen Nachteil für die Nutzung der Wärme in anderen Modulen, z.B. zur Konditionierung der Edukte am Prozessbeginn dar. Eine Nutzung dieser Wärmeströme für die Eduktkonditionierung wird jedoch hauptsächlich durch die notwendige räumliche Nähe zum BZ – Eintritt behindert.

Aus den durch die Analyse der einzelnen Module gewonnen Erkenntnissen ergibt sich für die Optimierung des Gasaufbereitungsprozesses die Kopplung von Modulen. Diese werden dann zu Varianten verknüpft.

## **6.2 Energetische und stoffliche Verknüpfung der Module, Bildung von Varianten**

Die energetische und stoffliche Verknüpfung der Module zu unterschiedlichen Varianten folgt den Zielsetzungen nach Realisierung interner Wärmeübertragung im Prozess, der Integration von Prozessschritten und der Nachnutzung von Abwärme aus dem Prozess.

Für die hier behandelte Dampfreformierung mit CO – Gasreinigung über HT - und TT - Wassergas - Shiftreaktion und zweistufige selektive Oxidation ergibt sich eine überschaubare Anzahl an Variationsmöglichkeiten (siehe auch Kap. 4.4) aufgrund der dem Prozessablauf folgenden Anordnung der Module mit Stoffumwandlungs-

funktion (siehe Abb. 4.3). Zunächst erfolgt die Zusammenfassung der die Abgasenthalpie aus der Beheizung des Prozesses nutzenden Module zu einer Variante, die die Reformatgaserzeugung beinhaltet. Sie ist wärmetechnisch von der CO – Gasreinigung getrennt.

#### Variante (V1) „Überhitzer“:

Die Variante (V1) „Überhitzer“ fasst ausgehend vom Beheizungsmodul Brenner die Module Reformer, Eduktgasüberhitzer und Verdampfer innerhalb eines luftdichten Gehäuses zusammen. Die Verschaltung folgt dem Hauptstoffstrom in der prozessbedingten Reihenfolge und der für die Funktion der Module benötigten Temperaturniveaus. Die Schnittstellen der einzelnen Module innerhalb des luftdichten Gehäuses sind mit den Parametern Volumenstrom und Temperatur am Ein- und Austritt definiert. Die verlustarme Nutzung der Abgasenthalpie aus der Beheizung erfordert eine gasdichte Anordnung, geometrisch in Zugrichtung der Verbrennungsgase (siehe Abb. 6.5). Der außerhalb des luftdichten Gehäuses liegende Kühler dient der Konditionierung des Reformatgases auf die Eintrittstemperatur der im Prozessablauf folgenden CO – Gasreinigung.

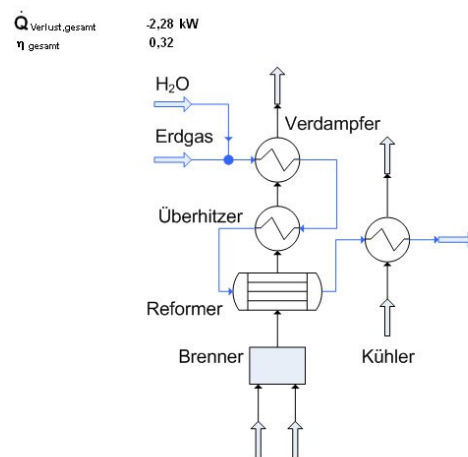


Abb. 6.5: Variante (V1) „Überhitzer“.

Zwischen den wärmeaufnehmenden Modulen des Abgaszuges und den wärmeabgebenden Modulen besteht damit eine wärmetechnische Trennung. Gekoppelt mit den Modulen der CO – Gasreinigung und dazwischen angeordneter Kühlungsmodulen ergibt sich das in Abb. 6.6 dargestellte Gesamtmodell der Variante (V1). Zur Reduzierung der Verluste durch Wärmeabstrahlung werden die Module

HT -, TT – Shift, SelOx1 und 2 wärmegedämmt. Zur Vereinfachung der Modellrechnung können sie als adiabat definiert werden. Die Wärmeabgabe der exothermen Module erfolgt damit gezielt über die dazwischen liegenden Kühlmodule. Der berechnete Gesamtenthalpiestromverlust beträgt ca. 3,53 kW bei Volllast.

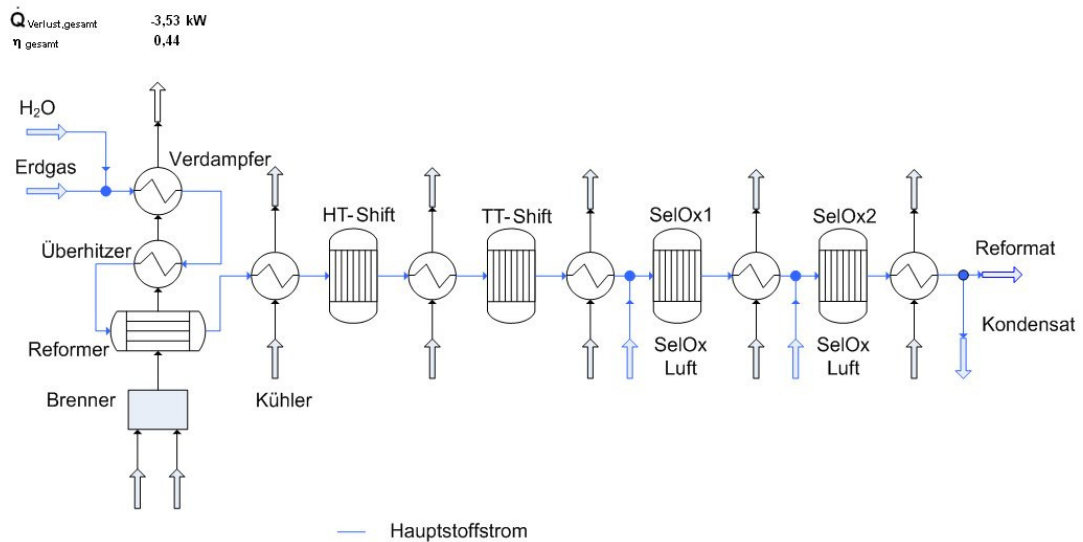


Abb. 6.6: Gesamtmodell der Variante (**V1**) „Überhitzer“.

Die nach dem Reformer in (**V1**) folgende Abkühlung des Reformatgases auf HT – Eintrittstemperatur fügt dem Prozess einen Wärmeverlust zu, der über den gesamten Lastbereich ca. 12,5 % des zugeführten Wärmestroms beträgt. Mit Hilfe der graphischen Pinch - Methode ist daher nach Möglichkeiten zu suchen, die eine prozessinterne Nutzung des als Verlust abgeführten Wärmestroms ermöglichen.

Der Methode folgend werden unter Einbeziehung der im Kap. 4.5 dargelegten Vorgehensweise die Summenkurven der wärmeabgebenden und wärmeaufnehmenden Ströme konstruiert (Abb. 6.7) und durch deren Verschiebung der „Pinchpoint“ ermittelt (Abb. 6.8).

Aus der Differenz der sich im Pinch Point berührenden Summenkurven ergibt sich die Grand Composite Curve (Abb. 6.9).

Die Kurvenabschnitte mit negativem Anstieg der Grand Composite Curve zeigen einen Wärmeüberschuss zur prozessinternen Nutzung an, während die positiven Anstiege für Wärmebedarf im Prozess stehen.

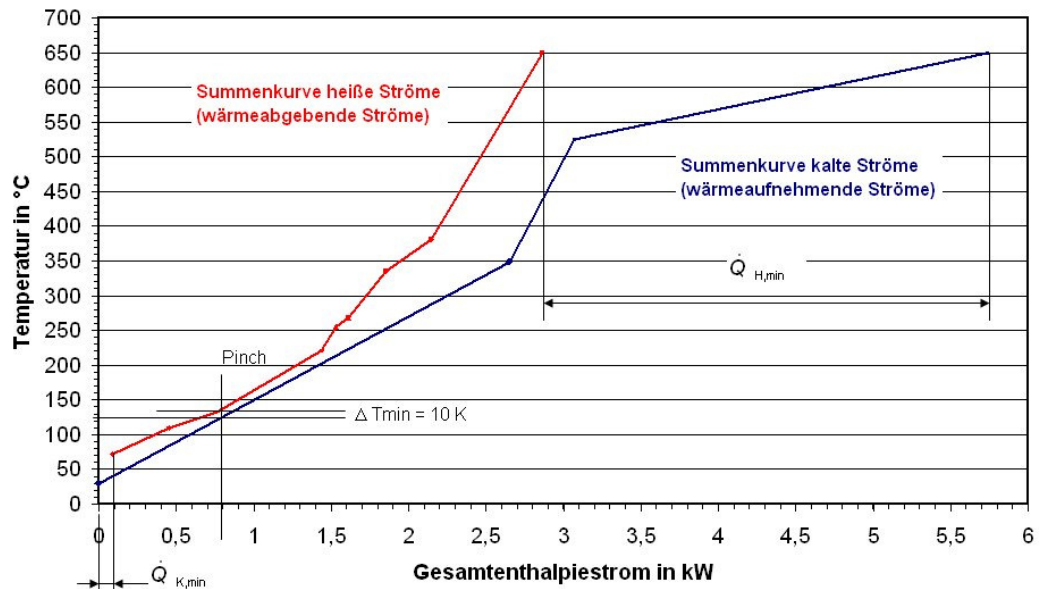


Abb. 6.7: Summenkurven der Variante (**V1**) „Überhitzer“ mit CO – Gasreinigung, berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW<sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5).

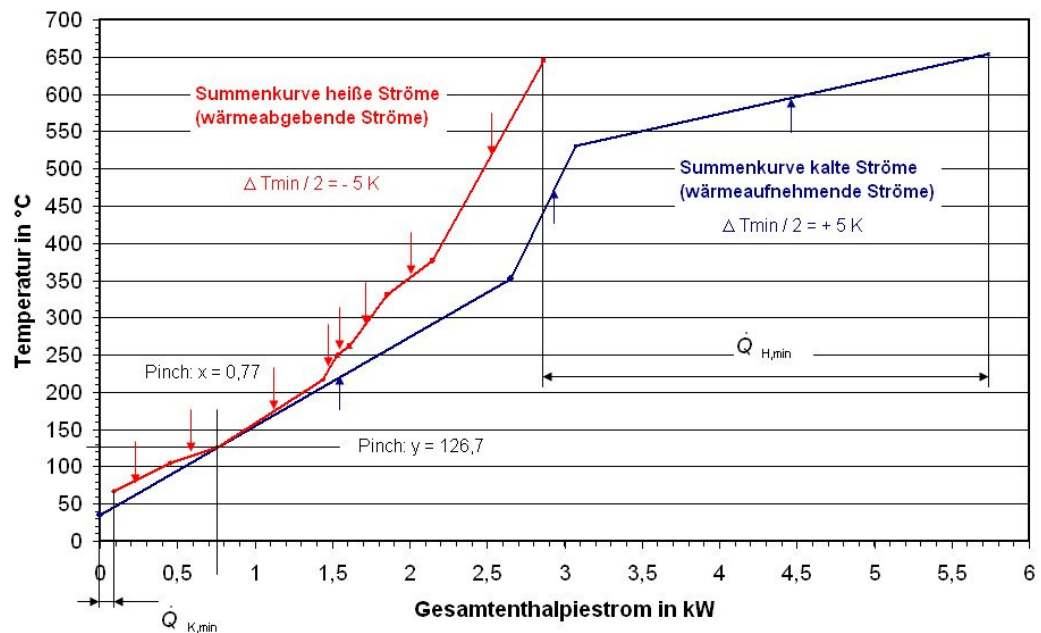


Abb. 6.8: Verschiebung der Summenkurven für die Variante (**V1**) „Überhitzer“ zur Konstruktion des „Pinchpoint“



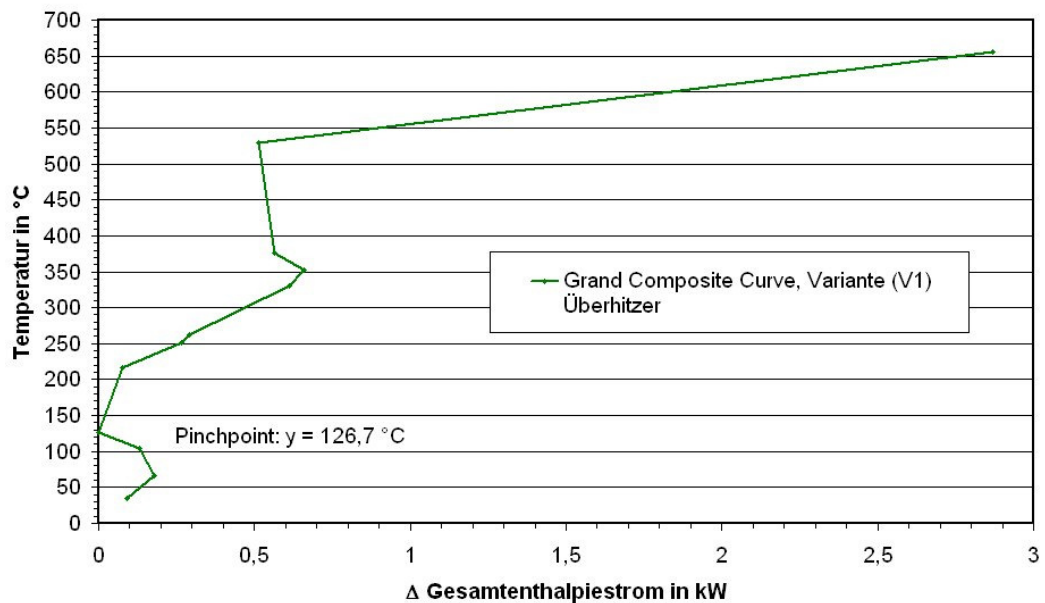


Abb. 6.9: Grand Composite Curve für die Variante **(V1)** „Überhitzer“ mit CO – Gasreinigung

Die wichtigste Funktion der Grand Composite Curve liegt in der Anzeige von Zieltemperaturniveaus zwischen denen Wärmeströme prozessintern genutzt werden können (Abb. 6.10).

Nach Auswertung der Variante **(V1)** anhand der Grand Composite Curve wird in der Abb. 6.10 deutlich, dass zwischen den Temperaturstufen  $y_2$  und  $y_1$  eine prozessinterne Wärmenutzung zugunsten der Konditionierung der Eduktgase auf Reformereintrittstemperatur von ca. 530 °C möglich ist. Das Fazit ist, dass die Eduktgasüberhitzung nicht aus der in den Prozess eingebrachten Abgasenthalpie erfolgen muss, sondern dafür die Prozessgasenthalpie am Austritt aus dem Reformer – Modul bei einer Temperatur von ca. 650 °C bis auf das Temperaturniveau  $y_2$  genutzt werden kann. Dies führt zur Absenkung der Wärmeverluste der oben genannten 12,5 %. Das Temperaturniveau  $y_2$  ist dabei Eintrittstemperatur für das Modul HT – Shift der CO – Gasreinigung. Die Module Reformatkühler und Überhitzer werden in Folge zu einem Modul, dem Eduktgaskonditionierer zusammengefasst.

Es ergibt sich die Variante **(V2)** „Konditionierer“.

Die in Abb. 6.10 gekennzeichnete Möglichkeit der prozessinternen Wärmeübertragung auf den niedrigen Temperaturstufen  $y_{3/4}$  ist praktisch nicht umsetzbar.



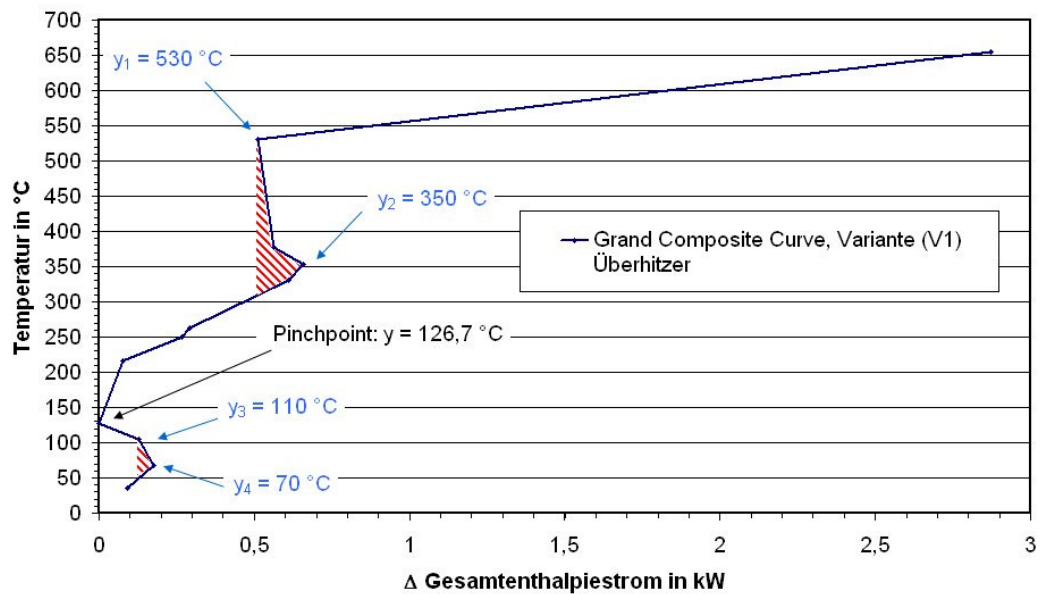


Abb. 6.10: Möglichkeiten für prozessinterne Wärmeübertragung auf den Temperaturstufen  $y_{1/2}$ ,  $y_{3/4}$  anhand der Grand Composite Curve für die Variante (V1) „Überhitzer“.

Die treibende Temperaturdifferenz zwischen den an dieser Stelle zur Verfügung stehenden Wärmeströmen nach Kühlung der Module SelOx1 und SelOx2 und den vorzuwärmenden Eduktströmen des Prozess ist für eine effektive prozessinterne Wärmeübertragung zu gering. Die an dieser Stelle dennoch notwendige Wärmeabgabe von Temperaturstufe  $y_4$  nach  $y_3$  zur Konditionierung auf Eintrittsbedingungen der PEM – Brennstoffzelle kann unter Nutzung der Kondensationsenthalpie verlustarm in den Sekundärkühlkreis des Brennstoffzellensystems erfolgen.

#### Variante (V2) „Konditionierer“:

In Variante (V2) ist das Modul Eduktgaskonditionierer integriert um Wärmeverluste durch Abstrahlung an die Umgebung zu minimieren.

Bei einem zugrunde gelegten Wärmedurchgangskoeffizienten  $k$  von  $50 \text{ W} / (\text{m}^2 \text{ K})$  (Abb. 6.11) benötigt das Modul für die prozessinterne Wärmeübertragung theoretisch eine Übertragungsfläche von ca.  $0,34 \text{ m}^2$ .

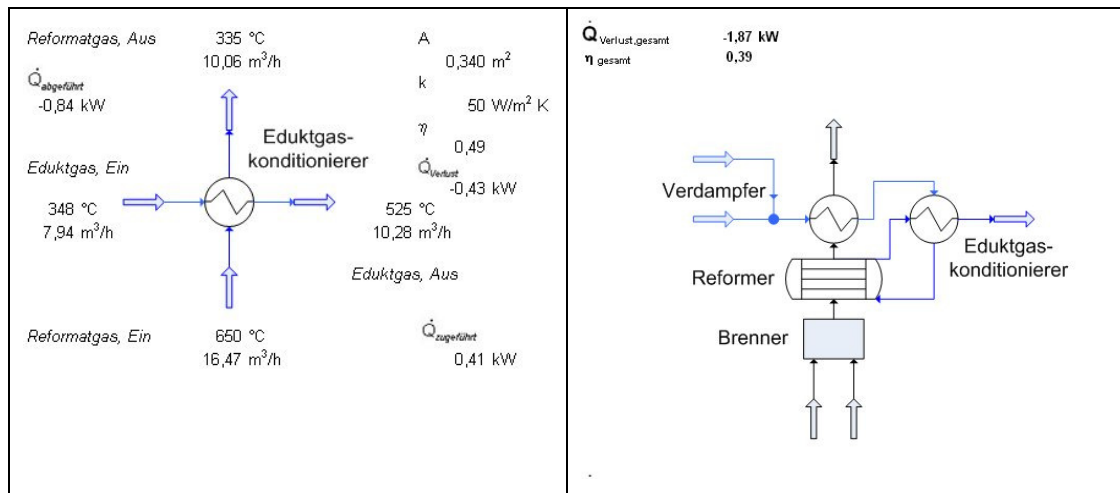


Abb. 6.11: Kombination von Überhitzer und Reformatkühler zum Modul Eduktgaskonditionierer und daraus gebildeter Variante (**V2**) „Konditionierer“ für die Gas-erzeugung mit Eduktgaskonditionierer.

Die Schnittstelle zwischen dem Modul Eduktgaskonditionierer und den Modulen der CO – Gasreinigung trennt damit den Prozess entsprechend der Summenkurven auf (siehe Anhang, Abb. 12.2).

Gegenüber bisher technisch realisierten Modulen zur Eduktgaskonditionierung kann nach der Modellrechnung ein Einsparpotential von ca. 9,6 % der Investitionskosten eingeräumt werden. Die Berechnung erfolgte bei Auslegung auf Volllast und unter Berücksichtigung gleicher Sicherheitsreserven. Zugrunde gelegt wurden dabei die praxisbezogenen Investitionskosten der Wärmeübertragerfläche von ca. 0,5 €/cm<sup>2</sup> eines entsprechenden Moduls (siehe Anhang, Abb. 12.1).

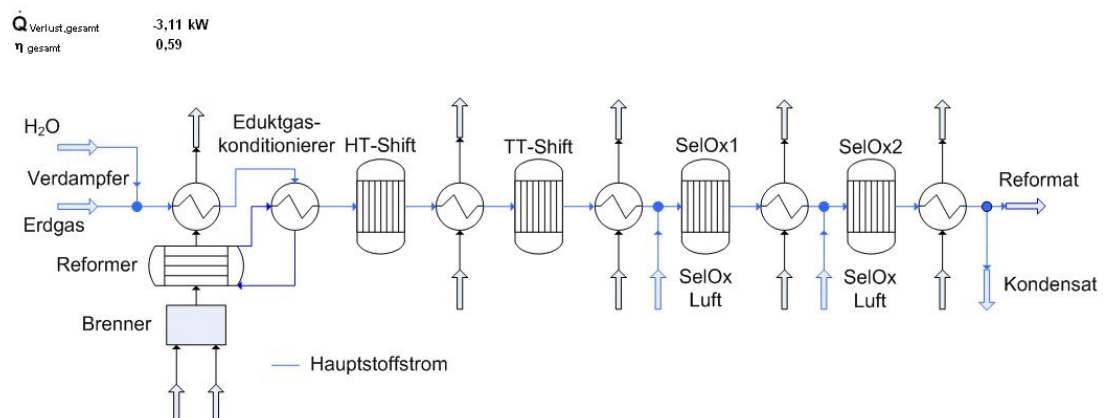


Abb. 6.12: Gesamtmodell der Variante (**V2**) „Konditionierer“.

Der Gesamtverlustwärmestrom der Variante (**V2**) „Konditionierer“ mit CO – Gasreinigung (Abb. 6.12) sinkt gegenüber (**V1**) um ca. 0,42 kW, der energetische

Gesamtwirkungsgrad steigt um 15 % und verdeutlicht den Vorteil einer Eduktgaskonditionierung mit Hilfe prozessinterner Wärmeauskopplung.

Neben der Zusammenfassung von Modulen aus den energetischen Untersuchungen nach der graphischen Pinch - Methode ist im Prozess auch deren Zusammenfassung aufgrund der Integration verschiedener Funktionen möglich. Ziel ist die Reduzierung der Anzahl der Module. Das Modul Eduktgaskonditionierer kann produktgasseitig auf das Prozesstemperaturniveau des HT – Shift Moduls angepasst werden. Die Zusammenfassung dieser Module führt zur Variante (**V3**).

#### Variante (**V3**) „HT - Stufe im Konditionierer“:

Folge der Integration der Module Eduktgaskonditionierer und Hochtemperatur – Shift ist die Anhebung der Eintrittstemperatur der Eduktgase in das Reformiermodul. Der Enthalpiestrom der Eduktgase am Reformereintritt wird um den freiwerdenden Reaktionsenthalpiestrom des HT – Shift Moduls erhöht. Nach der Modellrechnung ergibt sich dafür eine um ca. 33,6 % vergrößerte Wärmeübertragerfläche bei einem verschlechterten  $k$  - Wert von geschätzten  $45 \text{ W} / (\text{m}^2 \text{ K})$  aufgrund der notwendigen Katalysatorträgerschicht auf dem Modul. Die Austrittstemperatur des Reformatgasstromes wird auf das Austrittstemperaturniveau des HT – Shift Moduls angehoben. Der CO – Umsatz des kombinierten Moduls in Variante (**V3**) wird für die Berechnung identisch dem des HT – Shift Moduls in Variante (**V2**) angenommen. Es ergeben sich die in Abb. 6.13 dargestellten Ergebnisse.

Für das in Abb. 6.13 dargestellte Gesamtmodell der Variante (**V3**) folgt rechnerisch eine Verbesserung des energetischen Gesamtwirkungsgrad um ca. 11 % gegenüber Variante (**V2**) durch die Verringerung der Kühlleistung des Eintrittskühlers für das Modul TT – Shift und der Verringerung des aufgenommenen Wärmestroms des Reformier Moduls aufgrund der höheren Eintrittstemperatur des Eduktgasgemisches.

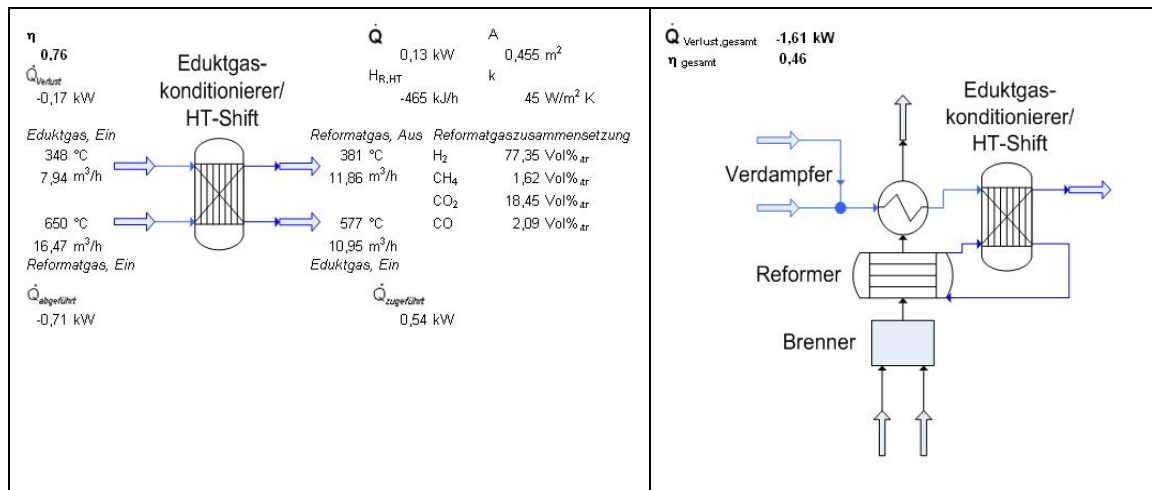


Abb. 6.13: Kombination von Eduktgaskonditionierer und HT-Shift in einem Modul und daraus gebildeter Variante (**V3**) „HT - Stufe im Konditionierer“.

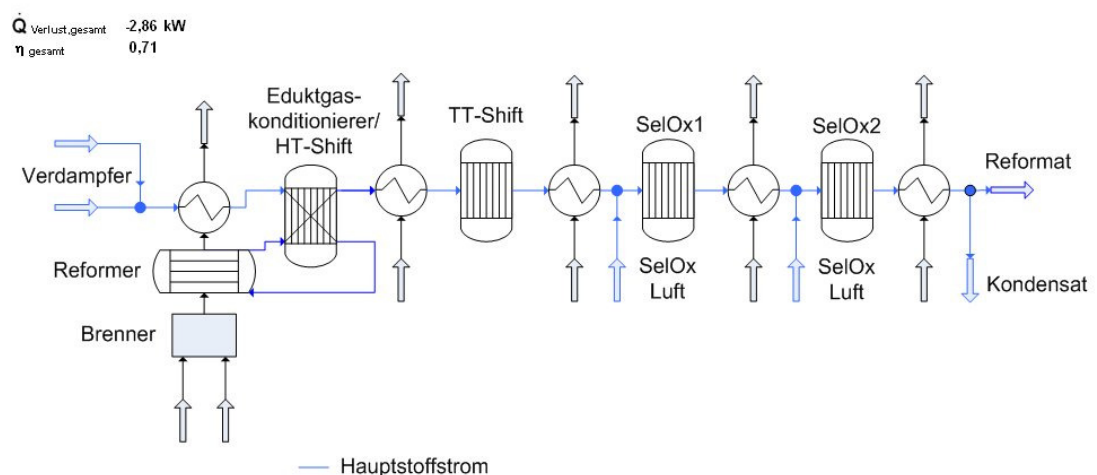


Abb. 6.14: Gesamtmodell der Variante (**V3**) „HT - Stufe im Konditionierer“.

Der Vergleich der Varianten (**V1**), (**V2**) und (**V3**) lässt in der Zusammenfassung der Grand Composite Curves eine Absenkung der Temperaturniveaus der oberhalb des Pinchpointes liegenden Kurvenabschnitte mit ansteigender Variantennummer erkennen (Abb. 6.15). Dies zeigt eine von Variante zu Variante verbesserte prozessinterne Wärmenutzung für die auf den hohen Temperaturniveaus liegenden Prozessabschnitte der Reformatgasaufbereitung in Übereinstimmung mit den Zielen der graphischen Pinch - Methode.

Darüber hinaus liegt ein noch nicht berücksichtigtes Potential in der Brennwertnutzung der Abgase am Austritt aus dem System in der Kombination mit den optimierten Varianten (**V2**) „Konditionierer“, (**V3**) „HT - Stufe im Konditionierer“.

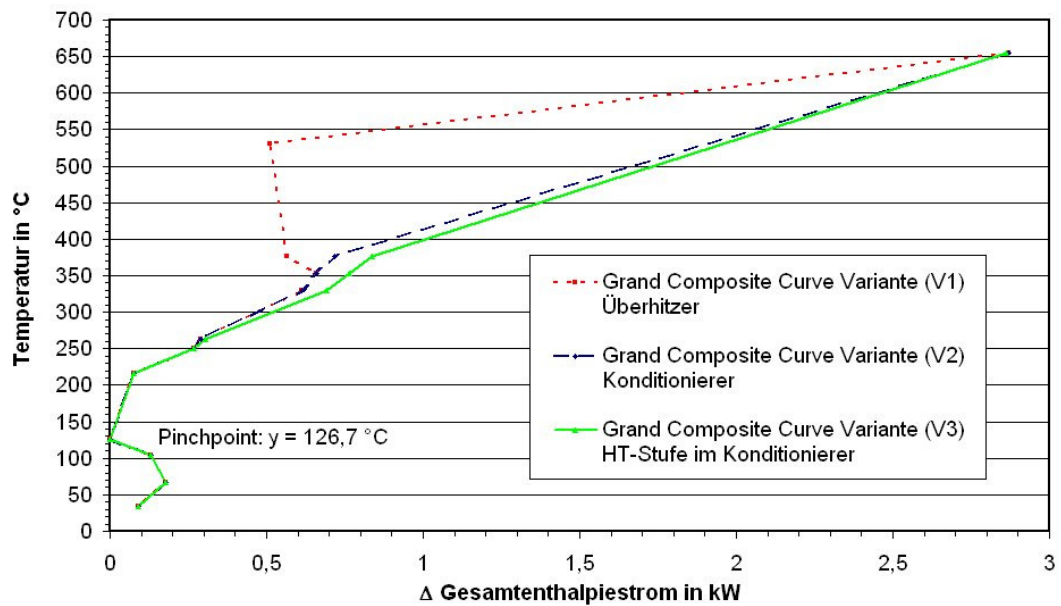


Abb. 6.15: Vergleich der Grand Composite Curves für die Varianten **(V1)** „Überhitzer“, **(V2)** „Konditionierer“ und **(V3)** „HT - Stufe im Konditionierer“ inklusive CO – Gasreinigung.

Damit werden die Varianten **(V4)** „Konditionierer und Abgaskühlung“ und **(V5)** „HT - Stufe im Konditionierer und Abgaskühlung“ gebildet. Die Brennwertnutzung der Abgase aus der Beheizung geht nicht in die graphischen Pinch - Methode ein. Diese bezieht sich nur auf den Hauptstoffstrom.

Variante **(V4)** „Konditionierer und Abgaskühlung“ und Variante **(V5)** „HT - Stufe im Konditionierer und Abgaskühlung“:

In Abb. 6.16 sind das zur Brennwertnutzung der Rauchgase zusätzlich vorgeschlagene Modul und die daraus gebildete Variante **(V4)** „Konditionierer und Abgaskühlung“ dargestellt.

Aufgrund fehlender zusätzlich sinnvoller Beheizungsaufgaben innerhalb der Reformatgasaufbereitung kommt der aus der Abgaskondensation bis auf das gewählte Austrittstemperaturniveau von 50 °C gewonnene Enthalpiestrom dem vom Brennstoffzellensystem geführten Sekundärkühlkreis zugute. Zur Optimierung des Gesamtmodells ergibt sich unter Einbeziehung des Moduls zur Abgaskühlung / Abgaskondensation eine Reduzierung des Gesamtwärmestromverlustes von ca. 11,9 % gegenüber Variante **(V1)** „Überhitzer“.

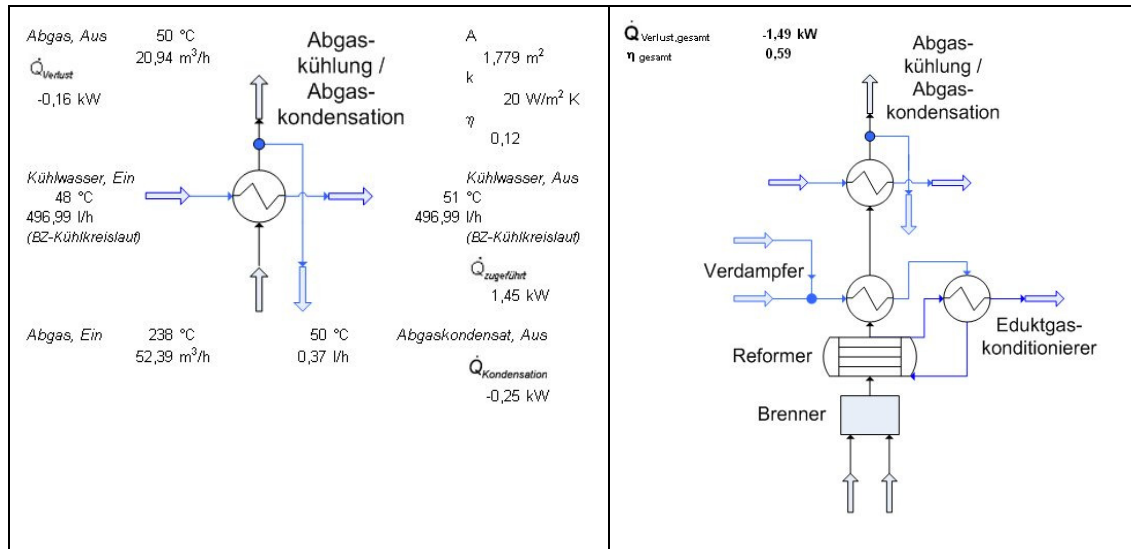


Abb. 6.16: Modul für Kühlung / Kondensation der Verbrennungsgase aus der Beheizung und daraus gebildeter Variante (**V4**) „Konditionierer und Abgaskühlung“.

In Abb. 12.7 (siehe Anhang) ist das Gesamtmodell der Variante (**V4**) „Konditionierer und Abgaskühlung“ dargestellt.

Die Integration des Moduls Abgaskühlung / Abgaskondensation in die Variante (**V3**) „HT - Stufe im Konditionierer“ erhöht den energetischen Gesamtwirkungsgrad der damit gebildeten Variante (**V5**) „HT - Stufe im Konditionierer und Abgaskühlung“ auf 0,76 (Abb. 6.17). Die Gesamtwärmeübertragerfläche vergrößert sich um jeweils 1,79 m² für die Varianten (**V4**) und (**V5**) mit der Einführung des zusätzlichen Moduls gleich großer Wärmeübertragungsfläche.

Die Bewertungskriterien für die aus der Kopplung der Module gebildeten Varianten sind in Abb. 6.18 zusammengefasst. Zu bevorzugen sind die Gesamtmodelle der Varianten (**V4**) und (**V5**) gegenüber denen der Varianten (**V1**) und (**V2**).

Im Vergleich zu dem eingangs betrachteten Gesamtmodell für die Variante (**V1**) konnte der energetische Wirkungsgrad des Gesamtmodells der Variante (**V5**) um 32 % verbessert werden. Die Gesamtwärmestromverluste wurden insgesamt um ca. 1 kW reduziert.

Die beschriebene Anwendung einer angepassten graphischen Pinch - Methode ermöglicht die einfache Optimierung der internen Wärmeübertragung. Die rechnerische Analyse der Module, deren Verschaltung zu einzelnen Varianten und deren energetische Bewertung im Bilanzmodell bieten gute Unterstützung bei der verfahrenstechnischen Auslegung oder Optimierung des Gasaufbereitungsprozesses für den Betrieb von PEM – Brennstoffzellen zur dezentralen Hausenergieversorgung.

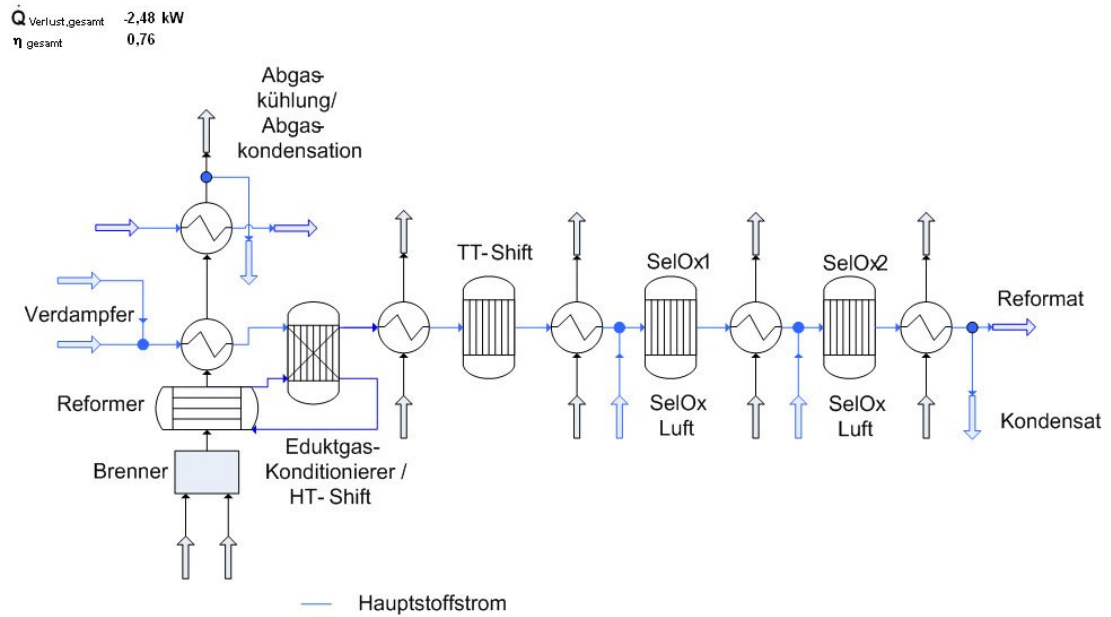


Abb. 6.17: Gesamtmodell der Variante (V5) „HT - Stufe im Konditionierer und Abgaskühlung“ mit CO – Gasreinigung.

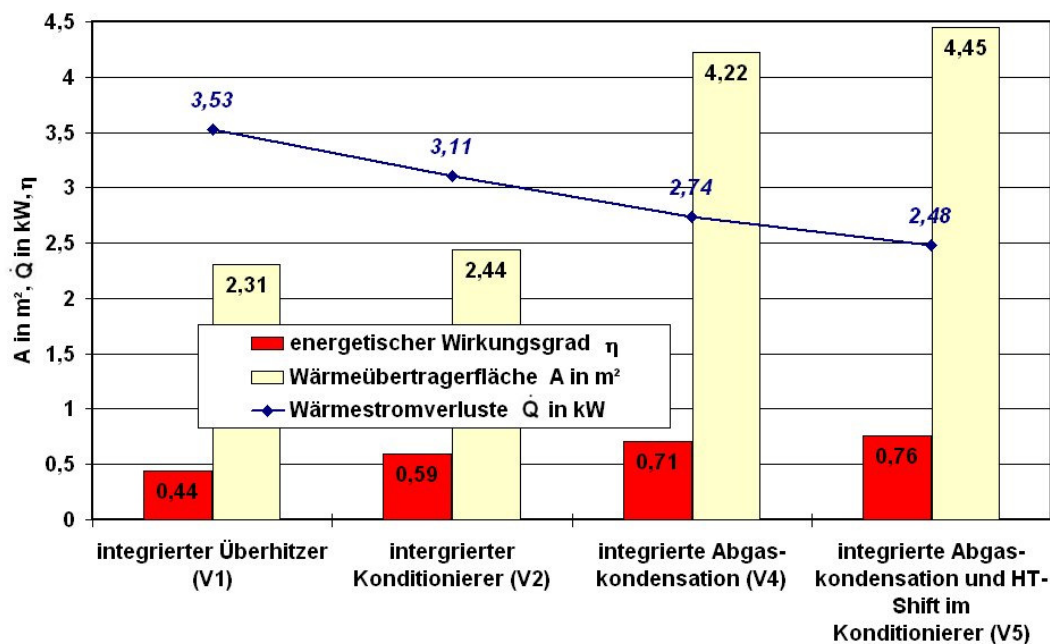


Abb. 6.18: Gegenüberstellung von energetischem Wirkungsgrad, notwendiger Wärmeübertragerfläche und Wärmestromverlusten der Varianten (V1), (V2), (V4) und (V5) inklusive CO – Gasreinigung.

Die angewandte Methodik zur energetischen Analyse des Prozesses nach dessen Zerlegung in einzelne Module kann als allgemeingültig und zweckmäßig betrachtet werden.



## 7 Validierung der Modellierung von Modulen durch Messergebnisse

Im Zeitrahmen dieser Arbeit sind innerhalb der sächsischen Entwicklungsgruppe in den Jahren 2000 – 2005 sechs erdgasbetriebene Brennstoffzellenanlagen (ebba 01-06) gebaut und erfolgreich in Betrieb genommen worden. Der konstruktive Aufbau dieser Anlagengenerationen ist nicht Gegenstand der folgenden Betrachtungen. In Abb. 7.1 ist die Anlage ebba 06, Typ Inhouse 4000, dargestellt. Die energetische Verschaltung der Module der Gasaufbereitung dieses Anlagentyps entspricht grundlegend der in Kap. 6.2 entwickelten Variante (**V4**).



Abb. 7.1: Anlage Typ Inhouse 4000, rechts: Inbetriebnahme 06/2005, im Vordergrund IR - Gasanalysegerätekombination in Verbindung mit Gastrocknung (online Analyse der Prozessgaskomponenten CO in Vol% bzw. ppm, CO<sub>2</sub> in Vol%, H<sub>2</sub> in Vol%, CH<sub>4</sub> in Vol%) mit online Datenerfassung

Anhand von Daten aus dem statischen Versuchsbetrieb zur Inbetriebnahme der Anlage Typ Inhouse 4000 wird im Folgenden anhand gleicher Betriebsparameter die Übereinstimmung der Messergebnisse mit der Modellierung ausgewählter Module geprüft. Die Validierung der Module ist aufgrund der begrenzten Anzahl an Temperaturmessstellen innerhalb des Gasaufbereitungssystems der Anlagen-



generation Typ Inhouse 4000 eingeschränkt. Die Lage der Temperaturmessstellen führt zu Abweichungen. Die Prozessgasanalyse nach Probenentnahme ausgangs der Module wurde mit einer externen IR – Gasanalysegerätekombination in Verbindung mit Gastrocknung (Online Analyse der Prozessgaskomponenten CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>) sowie Online Datenerfassung vorgenommen (Abb. 7.1).

### Vergleich und Bewertung der Bilanzierung ausgewählter Module mit Messergebnissen aus statischem Versuchsbetrieb

Die Lage vorhandener Messstellen für Temperatur und Durchfluss (Edukte) sowie der Probenahmestellen für die IR – Gasanalyse zur Erfassung von Versuchsdaten aus dem Hauptstoffstrom an der Anlage Typ Inhouse 4000 ist in Abb. 7.2 symbolisiert dargestellt.

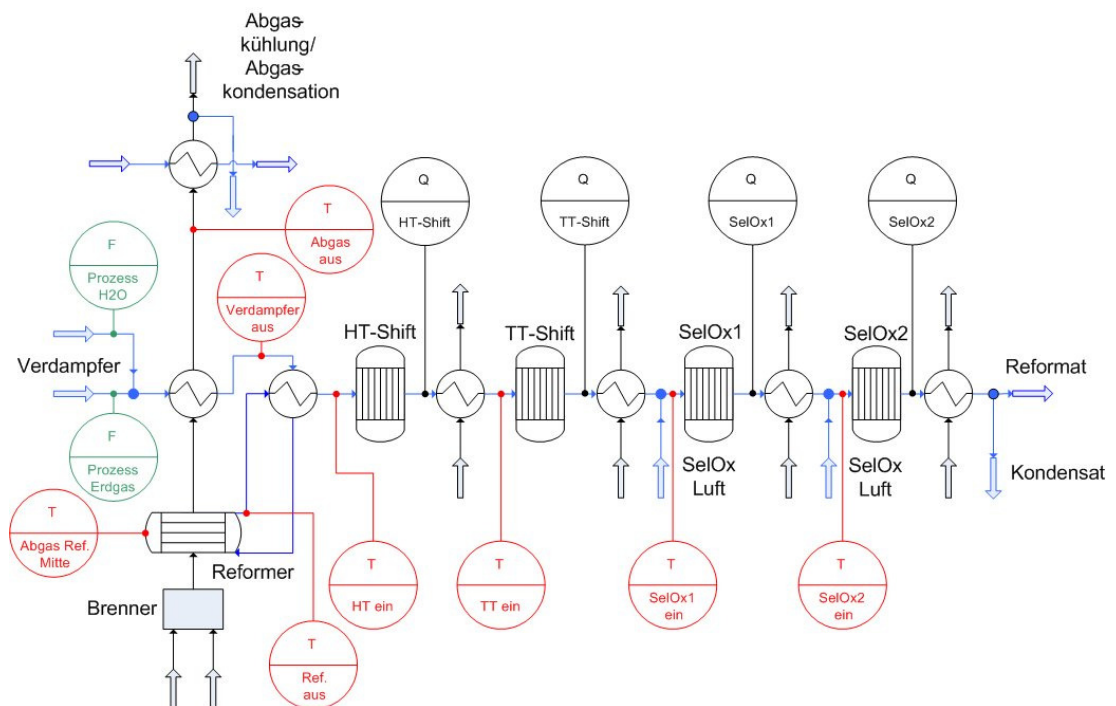


Abb. 7.2: Prozessgasaufbereitung Anlage Typ Inhouse 4000, Variante (V4), symbolische Lage der Temperaturmessstellen, der Durchflussmessung (Edukte) und der Probenahmestellen für die IR – Gasanalyse

Der Vergleich der Bilanzierung ausgewählter Module aus der Modellierung mit Messergebnissen wird anhand eines statischen Versuchslaufes über 32 Stunden der Anlage Typ Inhouse 4000 während ihrer Inbetriebnahmephase durchgeführt.

Die Modellierung der Module nach Variante (**V4**) erfolgte mit den Volumenströmen der Edukte Prozess - Erdgas und Prozess - H<sub>2</sub>O in der Größenordnung des ausgewählten Versuchslaufes. In Abb. 7.3 sind die Temperaturmessungen an den Modulen Verdampfer und Reformer dargestellt.<sup>7.1</sup>

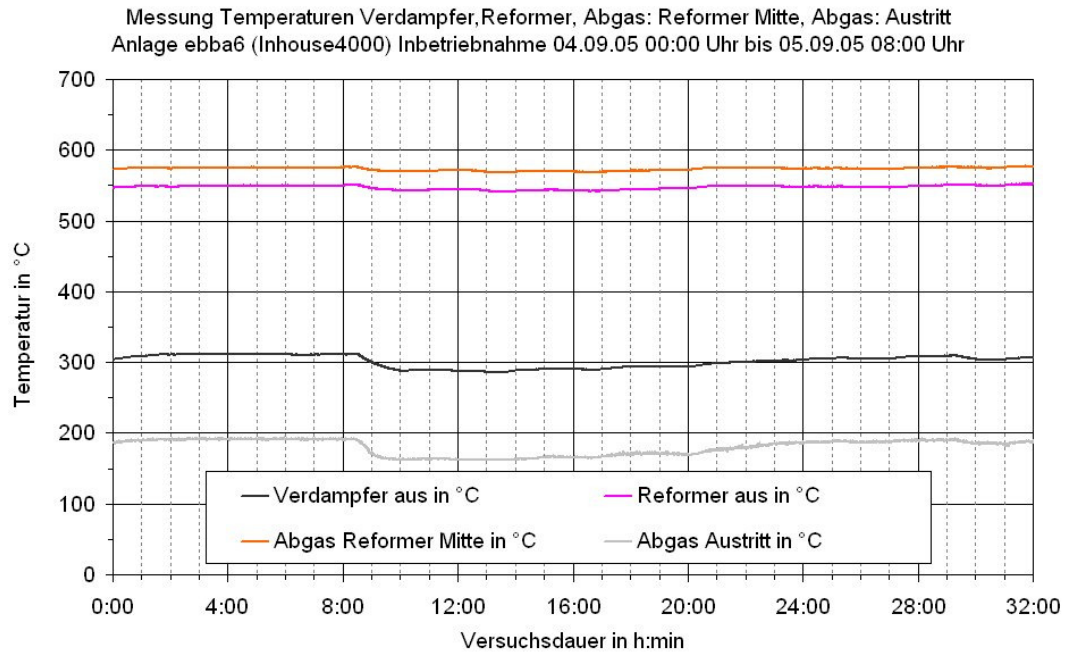


Abb. 7.3: Temperaturmessungen am Austritt der Module Verdampfer, Reformer an der Reformatgasaufbereitung Anlage Typ Inhouse 4000, Anlagenbetrieb bei Prozess Erdgasdurchfluss ca. 7,1 l/min, Durchfluss Prozess H<sub>2</sub>O 22 - 25 ml/min, Durchfluss SelOx Luft ca. 1,8 l/min (siehe Abb. 7.6)

Die für diesen Anlagenbetriebszustand berechneten Werte für die Module mit Stoffumwandlungsfunktion sind in Tab. 7.1 und 7.3 zusammengefasst. Die dem Modell vorgegebene Temperatur des Reformers (siehe Tab. 7.1 und Abb. 7.4, Reformer: gekennzeichnet als *Reformatgas, Aus*) entspricht der innerhalb des realen Reformers zu erwartenden Temperatur bei den vorgegebenen Prozessbedingungen. Die Abweichung von ca. 40 K ist geschätzt und gegenüber der

<sup>7.1</sup> Die in Abb. 7.3 erkennbare Absenkung der Verdampfer- und der Abgastemperatur am Austritt nach ca. 8:30 min ist mit einem sprunghaften Anstieg der Prozesswasserstroms (siehe Abb. 7.4) um 8,9 % (0,13 l/h) zu erklären. Die Ursache ist in einer geringfügigen Vordruckschwankung am Prozesswasserdurchflussregler durch verstärkte Wasserentnahme aus dem der Anlage vorgeschalteten Leitungswassersystem zu diesem Zeitpunkt zu suchen. Diese Vordruckschwankung bewirkt ein Nachregeln der Prozesswasserdosierung innerhalb des festgelegten Toleranzbereiches von 15 % zum errechneten Sollwert. Ein Temperatursprung ist ebenfalls für die Temperaturmessungen am HT-, TT- Shift sowie SelOx1 und SelOx2 zu erkennen (siehe Abb. 7.5). Die SelOx - Eintrittstemperaturen steigen leicht an, aufgrund der erhöhten Exothermie der Reaktionen bei Vergrößerung des Prozessgasvolumenstroms.

Messung für die Prozessgastemperatur am Austritt aus dem Reformer aufgrund der Lage des Temperaturfühlers gerechtfertigt.

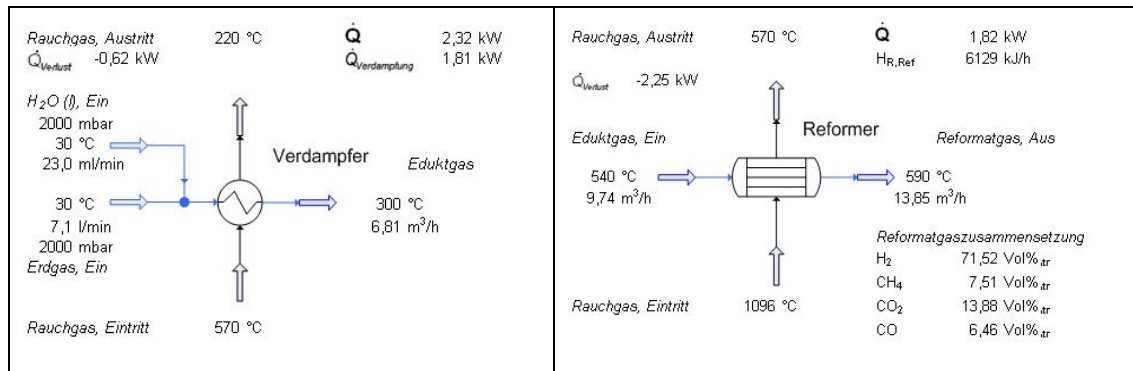


Abb. 7.4: Module mit Stoffumwandlungsfunktion im Hauptstoffstrom für die Reformatgasaufbereitung; Prozess Erdgasdurchfluss 7,1 l/min, Durchfluss Prozess  $H_2O$  23,0 ml/min; berechnete für einen PEM - Brennstoffzellenstack Leistung ca. 1,8 kW<sub>el</sub>. (Anodengasüberströmung 2,0; Kathodenluftüberströmung 2,5)

Tab. 7.1: Zusammenfassung mit dem Modell berechneter und im Versuchslauf (siehe Abb. 7.3 und 7.5) gemessener Temperaturen an ausgewählten Messstellen

Messstelle	berechnete Temperatur in °C	gemessene Temperatur Mittelwerte in °C
<b>Verdampfer Aus</b>	300	301,2
<b>Reformer Aus</b>	590	547,1
<b>Abgas Reformer Mitte</b>	570	573,1
<b>Abgas Austritt</b>	220	180,3
<b>HT Ein</b>	372	340,2
<b>TT Ein</b>	270	260,4
<b>SelOx1 Ein</b>	120	119,3
<b>SelOx2 Ein</b>	130	129,9

Für die mit dem Modell berechneten Gaszusammensetzungen und die in der Prozessgasanalyse gemessenen Werte der CO-Gasreinigung nach SelOx2 ist eine gute Übereinstimmung zu erkennen (siehe Tab. 7.3).

Nach der dem Modell vorgegebenen Temperatur des Reformers stellen sich nach dem Berechnungsablauf die Temperaturen für die Module HT -, und TT - Shift ein (siehe Abb. 7.6 und Tab. 7.1).

Die Eintrittstemperaturen für die Module SelOx1 und SelOx2 (gekennzeichnet: *Reformatgas, Ein*) wurden dem Modell entsprechend den im Versuchslauf gemessenen Temperaturen (siehe Tab. 7.1 und Abb. 7.6) vorgegeben.

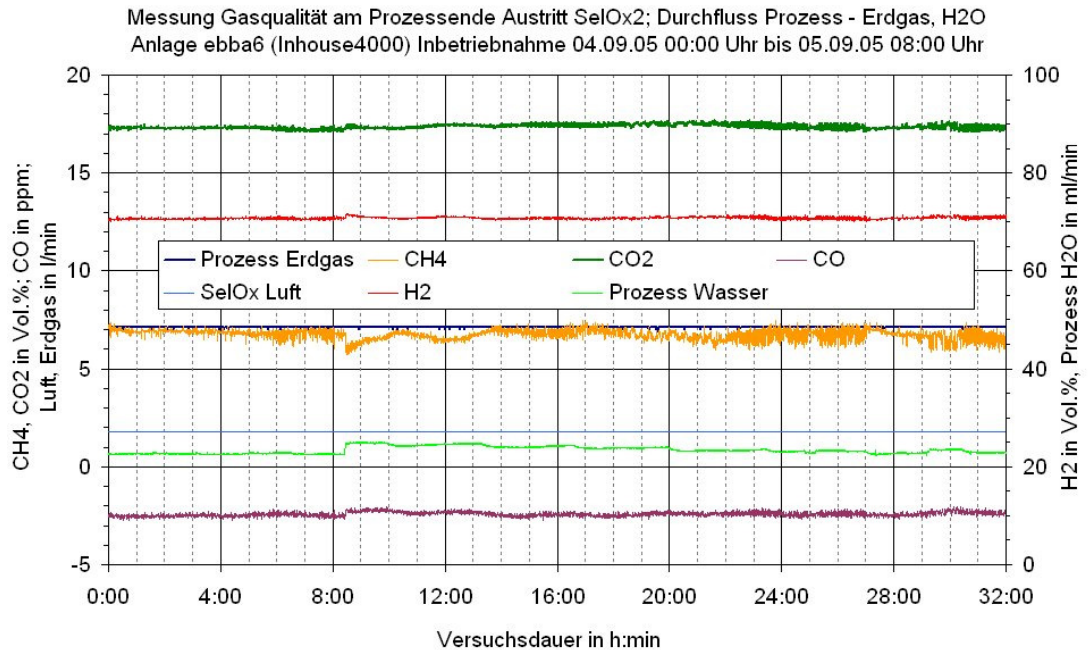


Abb. 7.5: Durchflussmessung der Edukte Prozess Erdgas, Prozess H<sub>2</sub>O, SelOx Luft; Ergebnisse der Prozessgasanalyse, trockenes Prozessgas am Austritt des Modul SelOx2, Anlage Typ Inhouse 4000.

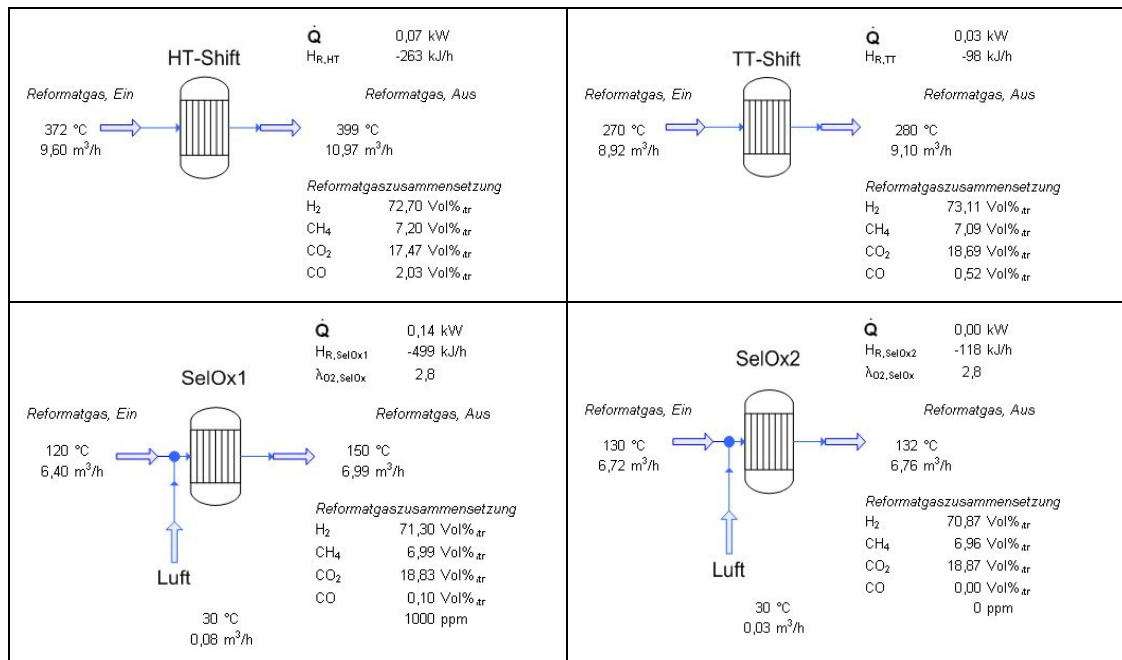


Abb. 7.6: Module mit Stoffumwandlungsfunktion im Hauptstoffstrom für die Reformatgasaufbereitung; berechnete Leistung PEM - Brennstoffzellenstack ca. 1,8 kW<sub>el</sub>. (Anodengasüberströmung 2,0; Kathodenluftüberströmung 2,5).

An den Versuchslauf von 32 Stunden (siehe Abb. 7.5) wurde ein Messzyklus von 30 Minuten für die Gasanalyse der einzelnen Gasreinigungsstufen angeschlossen (siehe Abb. 7.8).

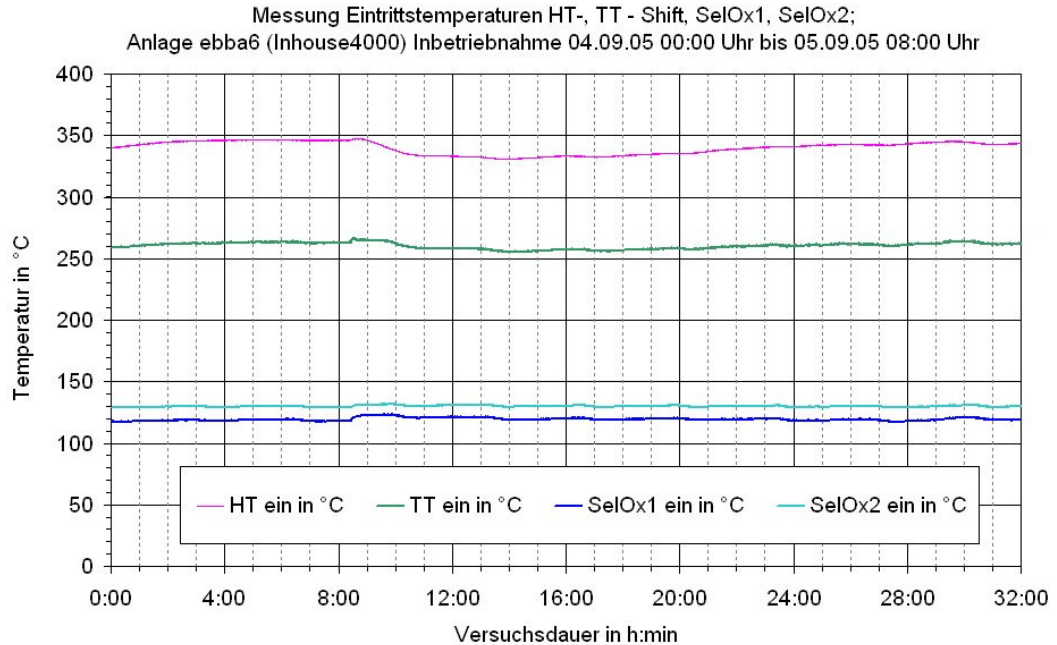


Abb. 7.7: Temperaturmessungen am Eintritt der Module für die CO – Gasreinigung: HT -, TT – Shift, SelOx1 und 2, Anlage Typ Inhouse 4000, Anlagenbetrieb bei Prozess Erdgasdurchfluss ca. 7,1 l/min, Durchfluss Prozess H<sub>2</sub>O 22 - 25 ml/min, Durchfluss SelOx Luft ca. 1,8 l/min (siehe Abb. 7.6)

Die Messungen der Gaskonzentration belegen, dass der CO – Gehalt nach der HT-, TT - Shift Reaktion nicht die im Modell berechneten Gleichgewichtswerte für die gemessenen Temperaturen erreicht. Die Abweichungen betragen ca. 2,6 Vol.% nach HT -, und ca. 0,3 Vol.% nach TT - Shift. Die reale Reaktortemperatur im HT-Shift liegt mit ca. 370 °C noch um geschätzte 30 K über der gemessenen Eintrittstemperatur und damit an der Obergrenze für die HT - Shift Reaktion. Die Lage der Temperaturmessstelle am Eintritt des Reaktors führt zu dieser Abweichung. Das Reaktionsgleichgewicht der CO – Konvertierung verlagert sich bei hohen Temperaturen in Richtung der Edukte. Für die TT - Shift - Konvertierung liegt die reale Reaktortemperatur um geschätzte 10 K über der gemessenen Eintrittstemperatur und damit über der Reaktionsobergrenze. Die damit erzielte Produktgaszusammensetzung nach Austritt aus der CO – Konvertierung ist abhängig vom eingesetzten Katalysatortyp bzw. der optimalen Anströmung der zur Verfügung stehenden Katalysatoroberfläche.



Für die nach den Stufen der selektiven Oxidation gemessenen Wasserstoffkonzentrationen ist ersichtlich, dass die Selektivität für die CO - Oxidation der Stufe 2 gegenüber Stufe 1 absinkt. Der Wasserstoffgehalt im Prozessgas sinkt in Stufe 2 um ca. 5 % ab. Die sich aus dem Versuchsbetrieb für die Absenkung der CO – Konzentration auf 0 ppm nach SelOx2 ergebende Luftmenge wurde dem Berechnungsmodell für die Module SelOx1 und 2 zugrunde gelegt. Die Ergebnisse der Prozessgasanalyse nach SelOx2 zeigen eine gute Übereinstimmung mit den im Modell errechneten Werten für die gleichen Temperaturbedingungen.

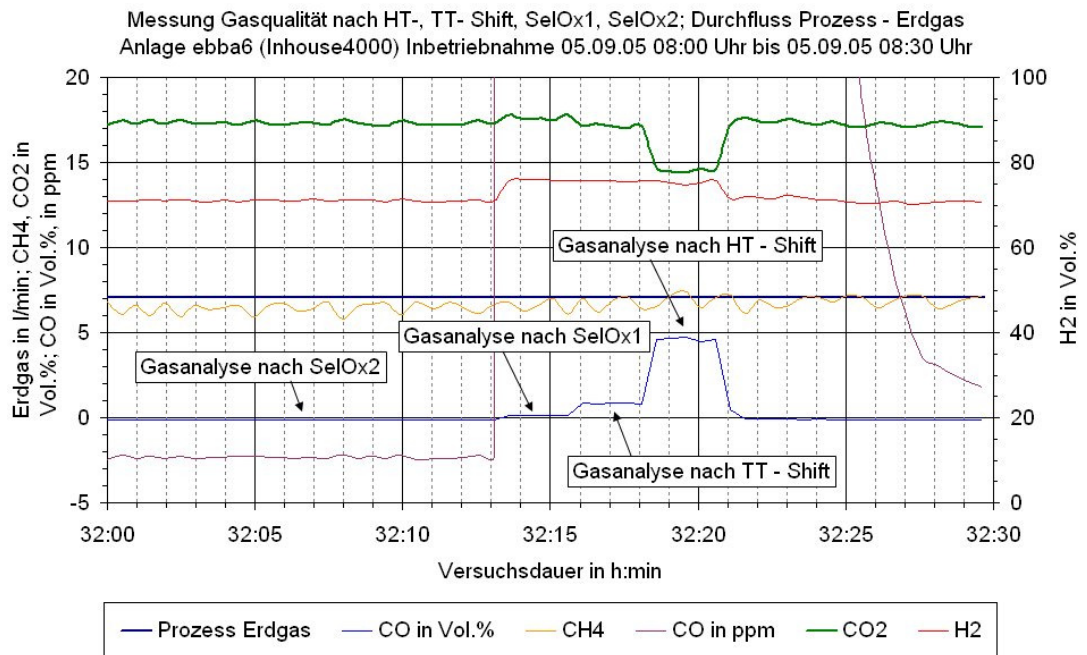


Abb. 7.8: Ergebnisse der Prozessgasanalyse am Austritt der Module für CO – Gasreinigung, trockenes Prozessgas: HT -, TT – Shift, SelOx1 und 2, Anlage Typ Inhouse 4000, Anlagenbetrieb bei Prozess Erdgasdurchfluss ca. 7,1 l/min, Durchfluss Prozess H<sub>2</sub>O 22 - 25 ml/min, Durchfluss SelOx Luft ca. 1,8 l/min (siehe Abb. 7.6)

Die rechnerische Analyse der Module wurde den Eingangsbedingungen des ausgewählten Versuchslaufes für den Anlagenbetrieb bei ca. 40 % Reformierleistung in o.g. Punkten angepasst (siehe Tab. 7.2). Die rückwirkende Anpassung des Bilanzmodells für die definierten Module ermöglicht die Berücksichtigung der speziellen verfahrenstechnischen Eigenschaften der jeweils energetisch zu bewertenden Reformatgasaufbereitungsanlage.

Die Modellierung der Wärmeübertragung und des chemischen Reaktionsablaufes mit Hilfe der vorgeschlagenen Methodik ist für die Gasaufbereitung einer PEM – Brennstoffzellenanlage zur dezentralen Hausenergieversorgung möglich.

Tab. 7.2: Zusammenfassung der gemessenen und der Modellrechnung zugrunde gelegter Edukt – Eingangsströme.

<b>Edukt</b>	<b>Edukt - Eingangsströme Berechnung</b>	<b>Edukt - Eingangsströme Messung, Mittelwerte</b>
<b>Prozess - H<sub>2</sub>O in ml/min</b>	23,00	23,42
<b>Prozess - Erdgas in l/min</b>	7,10	7,10
<b>Prozess - Luft in l/min</b>	1,83	1,80

Tab. 7.3: Zusammenfassung mit dem Modell berechneter und im Versuchslauf (siehe Abb. 7.5 und 7.8) gemessener Gaskonzentrationen.

<b>Gasanalyse</b>	<b>Komponente</b>	<b>berechnete Konzentrationen in Vol.%,tr</b>	<b>gemessene Konzentrationen Mittelwerte in Vol.%,tr</b>
<b>HT-Shift</b>	H <sub>2</sub>	72,70	75,30
	CH <sub>4</sub>	7,20	6,94
	CO <sub>2</sub>	17,74	14,58
	CO	2,03	4,62
<b>TT-Shift</b>	H <sub>2</sub>	73,11	75,77
	CH <sub>4</sub>	7,09	6,70
	CO <sub>2</sub>	18,69	17,14
	CO	0,52	0,84
<b>SelOx1</b>	H <sub>2</sub>	71,30	75,77
	CH <sub>4</sub>	6,99	6,55
	CO <sub>2</sub>	18,83	17,64
	CO	0,10	0,14
<b>SelOx2</b>	H <sub>2</sub>	70,84	70,78
	CH <sub>4</sub>	6,96	6,75
	CO <sub>2</sub>	18,87	17,36
	CO	0,00 (0,0 ppm)	0,00 (Anzeige: - 2,4 ppm)

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wird ein Beitrag zur Systematisierung der Auslegung und zur energetischen Optimierung von Gasaufbereitungsanlagen für die Versorgung von PEM – Brennzellenstoffzellen in Anlagen zur dezentralen Hausenergieversorgung geleistet.

Die wesentlichen Grundlagen der Verfahren Dampfreformierung, partielle Oxidation und autotherme Reformierung zur Erzeugung von wasserstoffreichen Gasen aus gasförmigen Kohlenwasserstoffen werden eingangs beschrieben. Die dem Gaserzeugungsprozess angeschlossenen Verfahren zur stufenweisen CO - Reinigung von wasserstoffreichem Gas sind ebenso dargestellt. Die CO - Konvertierung und verschiedene Methoden der CO - Feinreinigung wie selektive Oxidation, Methanisierung und Membrantrennverfahren werden beschrieben.

Im Kern der Arbeit wird eine Methodik der Modularisierung des Gasaufbereitungssystems entwickelt. Für den in dieser Arbeit verwendeten Begriff Modul wird eine Definition gegeben. Die Voraussetzung für die Beurteilung energetischer und stofflicher Zusammenhänge innerhalb der Module ist die Aufstellung der Masse- und Energiebilanzen. Deren Grundlagen sind in Anwendung auf den Gasaufbereitungsprozess hergeleitet und dargestellt. Beispiele für abgrenzbare Module durch Aufspaltung des Dampfreformierungsprozesses mit anschließender Gasreinigung sind aufgeführt. Mit der vorgeschlagenen Methodik werden über die Verknüpfung von Modulen spezielle Varianten entwickelt. Das Hauptziel der Kopplung von Modulen liegt aus energetischer Sicht in der optimalen Nutzung interner Energie- und Stoffströme. Nach den Bilanzierungen der einzelnen Module sind die Kriterien für die Varianten definiert und die Schrittfolge für deren Bildung festgelegt. Beispiele möglicher Varianten für die Dampfreformierung und CO – Gasreinigung über Wassergas - Shiftreaktion und selektive Oxidation sind aufgeführt. Als Instrument für die Optimierung der internen Wärmeübertragung im Prozess wird die graphische Pinch - Methode mit ihren Grundlagen eingeführt und deren Konventionen und Ziele dargestellt. Die graphische Pinch - Methode wird dem vorliegenden Prozess angepasst und ihre Anwendung beschrieben.

Für alle Module des Gasaufbereitungsprozesses werden Energie- und Stoffmengenbilanzen aufgestellt. Der Berechnung der thermodynamischen



Gleichgewichte der Dampfreformierung und den folgenden CO – Gasreinigungsstufen liegt ein von Kowaczeck u.a. entwickeltes Verfahren zugrunde [7].

Parameter zur energetischen Bewertung der Module werden aufgestellt und je nach deren Funktionen unterschieden. Ergebnisse von Modulen mit Stoffumwandlungs- und Wärmeübertragungsfunktion, sowie Module die ausschließlich Wärmeübertragungszwecken dienen, werden getrennt dargestellt. Die Analyse der einzelnen Module wird u.a. für die Änderung der Gaszusammensetzungen an deren Austritt bei veränderlichen Ein- und Austrittstemperaturen durchgeführt. Aufzubringende bzw. freiwerdende Reaktionsenthalpieströme einzelner Module werden in Bezug zu den jeweiligen Temperaturniveaus der zugehörigen Prozessstufen analysiert. Auf der Basis der Analyse dieser definierten Module werden drei grundlegende Varianten der Reformatgasaufbereitung aus der Verknüpfung von Modulen gebildet. Die energetische Integration der Module wird mit Hilfe der graphischen Pinch - Methode optimiert. Die einzelnen Varianten werden nach dem energetischen Gesamtwirkungsgrad, den auftretenden Verlustwärmeströmen sowie den notwendigen Wärmeübertragerflächen beurteilt. Darüber hinaus sind zwei Vorzugsvarianten (**V2**, **V3**) durch Integration in den Primärkühlkreis eines PEM - Brennstoffzellenstacks um die Abgaskühlung / Abgaskondensation der Prozessbeheizung zu den Varianten (**V4**) und (**V5**) erweitert worden. Diese Varianten gehen aus der Gesamtbeurteilung nach den Bewertungskriterien als optimal unter den gegebenen Prozessbedingungen hervor. Für die Vorzugsvariante (**V4**) wurde ein energetischer Gesamtwirkungsgrad von 0,71 bei den auftretenden Verlustwärmeströmen von 2,48 kW ermittelt. Unter Einbeziehung der Abgaskühlung / Abgaskondensation ergibt sich eine Reduzierung des Gesamtwärmestromverlustes der Variante (**V4**) gegenüber Variante (**V1**) von 11,9 %. Im Vergleich zur Variante (**V1**) konnte der energetische Wirkungsgrad des Gesamtmodells der Variante (**V5**) um 32 % verbessert werden.

Abschließend wird der Vergleich der Modellierung ausgewählter Module mit Messergebnissen aus dem statischen Versuchslauf während der Inbetriebnahmephase der erdgasbetriebenen Brennstoffzellenanlage Inhouse 4000 durchgeführt. Die rechnerische Analyse der Module wurde den Eintrittsbedingungen des ausgewählten Versuchslaufes angepasst. Die Ergebnisse der Prozessgasanalyse am Austritt aus dem Prozess zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Modell. Die in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagene Methodik zur energetischen Analyse des Gasaufbereitungsprozesses nach dessen Zerlegung in einzelne Module kann als zweckmäßig betrachtet werden. Die Kombination von definierten Modulen zu Varianten, unter Einbeziehung der graphischen Pinch - Methode für die Optimierung

der Wärmeintegration, ist allgemein auf verfahrenstechnisch ähnliche Gasaufbereitungsprozesse anwendbar.

Im Ausblick auf die Fortsetzung der Arbeiten ist die Entwicklung und Bewertung zusätzlicher Varianten unter Veränderung des Gaserzeugungsprozesses zu nennen. Unter der Voraussetzung positiv abgeschlossener Voruntersuchungen könnte der Prozess z.B. um ein Modul zur Hochtemperaturentschwefelung im Anschluss an ein Modul zur teilweisen Vorreformierung des Prozesserdgases erweitert werden. Die in der Arbeit dargestellten Varianten könnten auch unter Verwendung anderer Eduktgaszusammensetzungen wie z.B. Biogas theoretisch untersucht werden.

In Hinsicht auf die Erweiterung des Modells ist in erster Linie die Integration eines Werkzeuges zur Auslegung spezieller Wärmeübertrager zu nennen. Für die Modellierung von Anlagen höherer Leistungen ergibt sich dadurch ein nicht zu unterschätzender ökonomischer Effekt in Bezug auf deren Investitions- und Betriebskosten. Eine weitere Möglichkeit zur Erweiterung des Modells besteht in der Einbeziehung der Reaktionschemie und -kinetik spezieller Katalysatortypen auf verschiedenen Katalysatorträgern. Im Ergebnis ermöglicht diese Erweiterung des Modells die genaue Darstellung der notwendigen Katalysatorvolumina und damit der Reaktorgrößen. Ein weiteres Ziel besteht in der Ausdehnung des modularen Konzepts auf die Brennstoffzelle und deren periphere Komponenten und damit auf das Gesamtsystem erdgasbetriebener PEM - Brennstoffzellenanlagen.

## 9 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1.1:	prognostizierte Szenarien zum Anstieg des Weltenergieverbrauches als Funktion des Wachstums der Weltbevölkerung [1] .....	11
Abb. 2.1:	Methanumsatz der Dampfreformierung in Abhängigkeit vom Druck bei verschiedenen Temperaturen [5] .....	16
Abb. 2.2:	Gleichgewichtszusammensetzung eines trockenen Reformatgases in Abhängigkeit von der Temperatur für die Dampfreformierung von Methan bei einem S/C-Verhältnis von 4 und einem Druck von $p = 1,3$ bar (Gleichgewichtssimulation mit Softwarepaket Factsage®) .....	16
Abb. 2.3:	Gleichgewichtszusammensetzung eines trockenen Reformatgases in Abhängigkeit von der Temperatur für die katalytische partielle Oxidation von Methan bei einem Luftverhältnis $\lambda = 0,36$ und einem Druck von $p = 1,3$ bar (Gleichgewichtssimulation mit Softwarepaket Factsage®). .....	17
Abb. 2.4:	Vereinfachtes Modell der Bildung von Ruß. [21] .....	18
Abb. 2.5:	Gleichgewichtszusammensetzung eines trockenen Reformatgases in Abhängigkeit von der Temperatur für die autotherme Reformierung von Methan bei einem S/C Verhältnis von 2, einem Luftverhältnis $\lambda = 0,21$ und einem Druck von $p = 1,3$ bar (Gleichgewichtssimulation mit Softwarepaket Factsage®). .....	20
Abb. 2.6:	Theoretische Grenzkurven der Rußbildung aus Methan bei verschiedenen Drücken für minimale einstellbare S/C Verhältnisse in Abhängigkeit der Temperatur [31] .....	21
Abb. 2.7:	Temperaturabhängiges Gleichgewicht der CO-Konvertierung, Zusammensetzung des trockenen Gases; Edukte: Reformat aus Methan und Wasserdampf (S/C-Verhältnis von 3) mit der Zusammensetzung: CH <sub>4</sub> 1,29 Vol%, CO 8,62 Vol%, CO <sub>2</sub> 7,19 Vol%, H <sub>2</sub> 54,60 Vol%, H <sub>2</sub> O 28,30 Vol%, Reformertemperatur von 700 °C und -druck 1,8 bar [6] .	23
Abb. 4.1:	Energiebilanz .....	36
Abb. 4.2:	Bilanzskizze konvektiver Wärmeübergang .....	41
Abb. 4.3:	Reihenfolge von Modulen im Hauptstoffstrom für die Dampfreformierung mit anschließender CO - Reinigung. ....	42

Abb. 4.4:	Hauptwärmeströme von Modulen im Hauptstoffstrom mit übertragenen Wärmeströmen und Temperaturniveaus für die Dampfreformierung von Erdgas mit anschließender CO - Reinigung; S/C Verhältnis 4,2; Luftüberschuss $\text{SeOx}$ 4,2; berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung $4 \text{ kW}_{\text{el}}$ . (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5). ....	44
Abb. 4.5:	Darstellung der Kurvenabschnitte für Enthalpiestrom in Abhängigkeit von der Temperatur für die Prozessabschnitte der Dampfreformierung von Erdgas mit anschließender CO-Reinigung; S/C Verhältnis 4,2; Luftüberschuss $\text{SeOx}$ 4; berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung $4 \text{ kW}_{\text{el}}$ . (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5). ....	47
Abb. 4.6:	Ausschnitt aus Diagramm in Abb. 4.5 zur vergrößerten Darstellung der Kurvenabschnitte für die Konstruktion der Summenkurve der heißen Ströme. ....	48
Abb. 4.7:	Konstruktion der Summenkurven (Composite Curves) für die Dampfreformierung von Erdgas mit anschließender CO-Reinigung, für Bsp. wie Abb. 4.5. ....	48
Abb. 4.8:	Kurvenausschnitt aus Abb. 4.7 zur Darstellung der Konstruktion der „heißen“ Summenkurve (Composite Curve). ....	49
Abb. 4.9:	Konstruktion der Grand Composite Curve mit Hilfe der Differenzen der Gesamtenthalpieströme aus den Summenkurven der kalten, wärmeaufnehmenden und heißen, wärmeabgebenden Ströme. ....	50
Abb. 5.1:	Bilanzskizze Verbrennung mit Anodengasrückführung .....	53
Abb. 5.2:	Bilanzskizze Verdampfer .....	56
Abb. 5.3:	Bilanzskizze Eduktgaskonditionierer .....	57
Abb. 5.4:	Bilanzskizze Eduktgaskonditionierer als Hochtemperatur Shift-Reaktor .....	59
Abb. 5.5:	Bilanzskizze Dampfreformer .....	65
Abb. 5.6:	Bilanzskizze Shift Stufen .....	68
Abb. 5.7:	Bilanzskizze Gas/Gas Kreuzstromwärmeübertrager .....	73
Abb. 5.8:	Bilanzskizze Gas/Flüssigkeit - Wärmeübertrager .....	75

Abb. 6.1:	Zusammensetzung des Reformatgases nach Austritt aus dem Dampfreformer bei konst. Eintrittstemperatur der Eduktgas von 525°C; S/C Verhältnis 4,2; Methanumsatz 0,935; berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW <sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5). .....	82
Abb. 6.2:	Notwendiger Reaktionsenthalpiestrom und Erhöhung der Enthalpie des Eduktgasgemisches bei konst. Eintrittstemperatur von 525°C in den Dampfreformer, berechnet für die Variation der Austrittstemperatur des Prozessgasgemisches; S/C Verhältnis 4,2; zur Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW <sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5). .....	83
Abb. 6.3:	Gaszusammensetzung der CO - Konvertierung nach Austritt aus HT - Shift Modul berechnet für die Variation der Reformeraustrittstemperaturen in Schritten von 10 K (von 550 nach 750 °C) und sich damit verändernder Eintrittstemperaturen des Prozessgases in das HT - Shift Modul; CO - Konzentration konst. = 2,0 Vol %,tr. ; S/C Verhältnis 4,2; berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW <sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5). .....	84
Abb. 6.4:	freiwerdender Reaktionsenthalpiestrom im TT - Shift Modul und Absenkung der CO - Konzentration am Austritt bezogen auf die Änderung der Prozessgastemperatur über das TT - Shift Modul; Austrittstemperatur Reformer – Modul konst. = 650 °C; S/C 4,2; HT - Shift Modul CO - Austrittkonzentration konst. = 2,0 Vol %,tr.; berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW <sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5). .....	85
Abb. 6.5:	Variante ( <b>V1</b> ) „Überhitzer“. .....	87
Abb. 6.6:	Gesamtmodell der Variante ( <b>V1</b> ) „Überhitzer“. .....	88
Abb. 6.7:	Summenkurven der Variante ( <b>V1</b> ) „Überhitzer“ mit CO – Gasreinigung, berechnet für die Versorgung eines PEM – Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW <sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5). .....	89
Abb. 6.8:	Verschiebung der Summenkurven für die Variante ( <b>V1</b> ) „Überhitzer“ zur Konstruktion des „Pinchpoint“ .....	89

Abb. 6.9: Grand Composite Curve für die Variante <b>(V1)</b> „Überhitzer“ mit CO–Gasreinigung .....	90
Abb. 6.10: Möglichkeiten für prozessinterne Wärmeübertragung auf den Temperaturstufen $y_{1/2}$ , $y_{3/4}$ anhand der Differenzkurve für die Variante <b>(V1)</b> „Überhitzer“. .....	91
Abb. 6.11: Kombination von Überhitzer und Reformatkühler zum Modul Eduktgaskonditionierer und daraus gebildeter Variante <b>(V2)</b> „Konditionierer“ für die Gaserzeugung mit Eduktgaskonditionierer. ..	92
Abb. 6.12: Gesamtmodell der Variante <b>(V2)</b> „Konditionierer“. .....	92
Abb. 6.13: Kombination von Eduktgaskonditionierer und HT-Shift in einem Modul und daraus gebildeter Variante <b>(V3)</b> „HT - Stufe im Konditionierer“. ..	94
Abb. 6.14: Gesamtmodell der Variante <b>(V3)</b> „HT - Stufe im Konditionierer“. .....	94
Abb. 6.15: Vergleich der Grand Composite Curves für die Varianten <b>(V1)</b> „Überhitzer“, <b>(V2)</b> „Konditionierer“ und <b>(V3)</b> „HT - Stufe im Konditionierer“ inklusive CO – Gasreinigung. ....	95
Abb. 6.16: Modul für Kühlung / Kondensation der Verbrennungsgase aus der Beheizung und daraus gebildeter Variante <b>(V4)</b> „Konditionierer und Abgaskühlung“. .....	96
Abb. 6.17: Gesamtmodell der Variante <b>(V5)</b> „HT - Stufe im Konditionierer und Abgaskühlung“ mit CO – Gasreinigung. ....	97
Abb. 6.18: Gegenüberstellung von energetischem Wirkungsgrad, notwendiger Wärmeübertragerfläche und Wärmestromverlusten der Varianten <b>(V1)</b> , <b>(V2)</b> , <b>(V4)</b> und <b>(V5)</b> inklusive CO – Gasreinigung. ....	97
Abb. 7.1: Anlage ebba 06, Typ Inhouse 4000, rechts: Inbetriebnahme 06/2005, im Vordergrund IR - Gasanalysegerätekombination in Verbindung mit Gastrocknung (online Analyse der Prozessgaskomponenten CO [Vol%, ppm], CO <sub>2</sub> [Vol%], H <sub>2</sub> [Vol%], CH <sub>4</sub> [Vol%]) mit online Datenerfassung .....	98
Abb. 7.2: Prozessgasaufbereitung Anlage ebba 06, Variante <b>(V4)</b> , symbolische Lage der Temperaturmessstellen, der Durchflussmessung (Edukte) und der Probenahmestellen für die IR – Gasanalyse .....	99
Abb. 7.3: Temperaturmessungen am Austritt der Module Verdampfer, Reformer an der Reformatgasaufbereitung Anlage ebba 06, Anlagenbetrieb bei	

	Prozess Erdgasdurchfluss ca. 7,1 l/min, Durchfluss Prozess H <sub>2</sub> O 22 - 25 ml/min, Durchfluss SelOx Luft ca. 1,8 l/min (siehe Abb. 7.6) .....	100
Abb. 7.4:	Module mit Stoffumwandlungsfunktion im Hauptstoffstrom für die Reformatgasaufbereitung; Prozess Erdgasdurchfluss 7,1 l/min, Durchfluss Prozess H <sub>2</sub> O 23,0 ml/min; berechnete für einen PEM - Brennstoffzellenstack Leistung ca. 1,8 kW <sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 2,0; Kathodenluftüberströmung 2,5). .....	101
Abb. 7.5:	Durchflussmessung der Edukte Prozess Erdgas, Prozess H <sub>2</sub> O, SelOx Luft; Ergebnisse der Prozessgasanalyse, trockenes Prozessgas am Austritt des Modul SelOx2, Anlage Typ Inhouse 4000. ....	102
Abb. 7.6:	Module mit Stoffumwandlungsfunktion im Hauptstoffstrom für die Reformatgasaufbereitung; berechnete Leistung PEM - Brennstoffzellenstack ca. 1,8 kW <sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 2,0; Kathodenluftüberströmung 2,5). ....	102
Abb. 7.7:	Temperaturmessungen am Eintritt der Module für die CO – Gasreinigung: HT -, TT – Shift, SelOx1 und 2, Anlage Typ Inhouse 4000, Anlagenbetrieb bei Prozess Erdgasdurchfluss ca. 7,1 l/min, Durchfluss Prozess H <sub>2</sub> O 22 - 25 ml/min, Durchfluss SelOx Luft ca. 1,8 l/min (siehe Abb. 7.6). ....	103
Abb. 7.8:	Ergebnisse der Prozessgasanalyse am Austritt der Module für CO – Gasreinigung, trockenes Prozessgas: HT -, TT – Shift, SelOx1 und 2, Anlage Typ Inhouse 4000, Anlagenbetrieb bei Prozess Erdgasdurchfluss ca. 7,1 l/min, Durchfluss Prozess H <sub>2</sub> O 22 - 25 ml/min, Durchfluss SelOx Luft ca. 1,8 l/min (siehe Abb. 7.6). ....	104
Abb. 12.1:	übertragener Wärmestrom, notwendige Fläche zur Wärmeübertragung sowie Investitionskosten berechnet für Wärmeübertrager zur Konditionierung der Eduktgase mit dem aus dem Reformer - Modul austretenden Reformatgas berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW <sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5). ....	120
Abb. 12.2:	Summenkurven der Variante ( <b>V2</b> ) „Konditionierer“ mit CO – Gasreinigung, berechnet für die Versorgung eines PEM – Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW <sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5). ....	121

Abb. 12.3: Grand Composite Curve für die Variante ( <b>V2</b> ) „Konditionierer“ mit CO-Gasreinigung. ....	121
Abb. 12.4: Summenkurven der Variante ( <b>V3</b> ) „HT - Stufe im Konditionierer“ mit CO – Gasreinigung, berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW <sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5). ....	122
Abb. 12.5: Grand Composite Curve für die Variante ( <b>V3</b> ) „HT - Stufe im Konditionierer“ mit CO – Gasreinigung. ....	122
Abb. 12.6: Gegenüberstellung von energetischem Wirkungsgrad, notwendiger Wärmeübertragerfläche und Wärmestromverlusten der Varianten ( <b>V1</b> ), ( <b>V2</b> ), ( <b>V3</b> ) und ( <b>V4</b> ) <u>ohne CO – Gasreinigung</u> . ....	123
Abb. 12.7: Gesamtmodell der Variante ( <b>V4</b> ) „Konditionierer und Abgaskühlung“ mit CO – Gasreinigung. ....	123
Abb. 12.8: Bildschirmausdruck eines Ausgabefensters des Bilanzmodells für Ergebnisse der verschiedenen Varianten mit und ohne CO – Gasreinigung. ....	127
Abb. 12.9: Bildschirmausdruck eines Ausgabefensters des Bilanzmodells für Ergebnisse der verschiedenen Module. ....	127



## 10 Tabellenverzeichnis

Tab. 2.1:	gemessene Zellspannungen von PEM Einzellzellen in Abhängigkeit der CO Konzentration im Reformatgas ermittelt bei Stromdichten von jeweils 400 mA/cm <sup>2</sup> [9] .....	21
Tab. 2.2:	Zusammenfassung von Auswirkungen wichtiger Prozessbedingungen auf die selektive Oxidation von CO auf der Basis von Pt-Katalysatoren [17] .....	26
Tab. 4.1:	Beispiele für Module im Dampfreformierungsprozess mit Gasreinigung .....	33
Tab. 4.2:	Temperaturdifferenzen zur Bestimmung von $\Delta T_M$ .....	42
Tab. 6.1:	Module mit Stoffumwandlungsfunktion im Hauptstoffstrom für die Reformatgasaufbereitung; S/C Verhältnis 4,2; Luftüberschuss SeIOx Reaktionen 4,2; berechnet für die Versorgung eines PEM – Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW <sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5). .....	79
Tab. 6.2:	Module zur Wärmeübertragung im Hauptstoffstrom für die Reformatgasaufbereitung; S/C Verhältnis 4,2; Luftüberschuss SeIOx 4,2; berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW <sub>el.</sub> (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5). .....	80
Tab. 7.1:	Zusammenfassung mit dem Modell berechneter und im Versuchslauf (siehe Abb. 7.3 und 7.5) gemessener Temperaturen an ausgewählten Messstellen. ....	101
Tab. 7.2:	Zusammenfassung der gemessenen und der Modellrechnung zugrunde gelegter Edukt – Eingangsströme. ....	105
Tab. 7.3:	Zusammenfassung mit dem Modell berechneter und im Versuchslauf (siehe Abb. 7.5 und 7.8) gemessener Gaskonzentrationen. ....	105
Tab. 12.1:	Zusammenfassung der Energieströme im betrachteten System. ....	124
Tab. 12.2:	Zusammenfassung Verlustwärmeströme $\dot{Q}_{Verlust,gesamt}$ · .....	126

## 11 Literatur- und Quellenverzeichnis

- [1] *Veziroglue, T.N.; Barbier, F.*: Int. Journal Hydrogen Energy 17 (7), 1992, S. 527
- [2] *Weissermel, K.; Arpe, H.-J.*: Industrielle Organische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Frankfurt/M., 1988, S.26ff.
- [3] *Wagner, E. S.; Froment, G.F.*: Control kinetic and thermodynamic factors for producing H<sub>2</sub> and CO, Hydrocarbon Processing, 1992, S.69ff.
- [4] *Akers; Camp*: Kinetics of the methane steam reaction, AIChE Journal, 1955, Vol.1(4), S.471ff.
- [5] *Schmidt*: Technologie der Gaserzeugung Band II, VEB Verlag für die Grundstoffindustrie, Leipzig, 1966, S.351
- [6] *Krause, H.*: Kompaktreformer für die Aufbereitung von Erdgas – Stand und Anforderungen, Tagungsband, Innovationsforum Brennstoffzellen in dezentralen Energieversorgungsanlagen, Riesa, 2002, S. 22-25
- [7] *Kowaczek; Kurth; Schubert*: Tabellenbuch der Gastechnik, Leipzig, 1978
- [8] *Baumann, F.; Wieland, S.; Himmen, M.; Agar, D.W.*: Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Volume 3, Chapter 19, John Wiley & Sohns Ltd., 2003, S. 220
- [9] *Bellows, R.; Marucchi-Soos, E.*: Electrochem. Soc. Proc. 98-27, 1999, S. 218ff
- [10] *Korotkikh, O.; Farrauto, R. J.*: Catal. Today, 62, 2000, S. 249ff
- [11] *Gosiewski*: Mathematical simulations of reactors for catalytic conversion of methane to syngas with forced concentration cycling; Chemical engineering and processing, 39, 2000, S. 459ff
- [12] *Engelhart*: Engelhart Cooperation, United States Patent US 430147
- [13] Johnson Matthey Cooperation, European Patent EP 262947 and PCT WO 9600186
- [14] Fraunhofer Gesellschaft, Deutsches Patent DE 19727841
- [15] *Dicks, A.L.*: Journal of Power Sources, 61, 1996, S. 113ff
- [16] Handhabung, Speicherung und Transport von Wasserstoff; L-B-Systemtechnik GmbH, [www.hydrogen.org/Wissen/w-i-energiew4.html](http://www.hydrogen.org/Wissen/w-i-energiew4.html)
- [17] *Shore, L.; Farrauto, R. J.*: Handbook of Fuel Cells – Fundamentals, Technology and Applications, Volume 3, Chapter 18, John Wiley & Sohns Ltd., 2003, S. 211ff
- [18] *Dippel, R.*: Das Viessmann Brennstoffzellenheizgerät – Stand der Entwicklung, Symposium f-cell, Stuttgart, 2004

- [19] *Ingham, J.; Dunn, I. J.; Heinzle, E.; Přenosil, J. E.*: Chemical engineering dynamics: An introduction to modelling and computer simulation, 2nd completely revised edition. Wiley-VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokio, 2000
- [20] *Baehr, H. D.*: Thermodynamik: Eine Einführung in die Grundlagen und ihre technische Anwendung. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, London, 1992
- [21] *Christensen, T. S.; Primdahl, I.I.*: Hydrocarbon Process, 73, 1994, S. 39ff
- [22] *Mahlendorf, F.; Roes, J.*: Grundlagen der Brennstoffzellentechnologie. Acheson Forum Brennstoffzellen, Herne 17.-19. September 2001, Regensburg: OTTI, 2001
- [23] *Klinder, K.*: Das Vaillant Brennstoffzellen-Heizgerät, Gas Erdgas 142, Nr. 7, 2001, S. 493 – 497
- [24] *Theenhaus, R.; Bonhoff K.*: Brennstoffzellensysteme – ein Überblick, Forschungsverbund Sonnenenergie Themen 1999 – 2000 Zukunftstechnologie Brennstoffzelle
- [25] *Henschel, C.*: Hochtemperatur MEA's für PEM Brennstoffzellen, Celtec® – P Technologie, PEMEAS GmbH, [www.pemeas.com](http://www.pemeas.com)
- [26] *Basinska, A.; Domka, F.*: React. Kinet. Catal. Lett., 67, 1999, S.111ff
- [27] *Andreeva, D.; Idakieve, V.; et al.*: Appl. Catal. A. Gen., 134, 1996, S.275ff
- [28] *Sakurai, H.; Ueda, A.; Kobayashi, T.; Haruta, M.*: Chem. Commun., 271, 1997
- [29] *Twigg, M. V.; Spencer, J. S.*: Appl. Catal. A. Gen., 212, 2001, S.160ff
- [30] Bilanzieren und Ähnlichkeitstheorie, Internes Manuskript TU Bergakademie Freiberg, Bereich Thermische Verfahrenstechnik, 1980, S.3
- [31] *Apel*: Herstellung von Synthesegas nach dem Steamreforming, Chemiker-Zeitung 96, 1972, S.3ff
- [32] *De Wild, P.; Verhaak, M.; Bakker, D.*: Catalysts for the selektive oxidation of carbon monoxide in hydrogencontaining gases, WO 00/17097, 2000
- [33] *Kahlich, M. A.; Gasteiger, A.; Behm, R.*: J. Catal., 171, 1997, S.93 ff
- [34] *Avgouropoulis, G.; Ioannides, T.; Matralis, H.; Batista, J.*: Catal. Lett., 73, 2001, S.33ff
- [35] *Recupero, V.; Antonucci, V.; Pino, L.; Neninatti, S.*: Development of a compact clean-up reactor based on the selective oxidation of CO, Proceedings 2000 Fuel Cell Seminar, 2000, S.71 ff
- [36] *Bromberg, L.; Cohn, D. R.; Rabinovich, A.; Heywood, J.*: Int. J. Hydrogen Energy, 26, 2001, S.1115 ff

- [37] *Sobacchi, M. G.; Saveliev, A. V.; Fridman, A. A.; Kennedy, L. A.; Ahmed, S.; Krause, T.*: Int. J. Hydrogen Energy, 27, 2002, S.635 ff
- [38] *Shaw, D.*: Kvaerner to make carbon black, European Rubber Journal, Vol. 176, Issue 9, 1994, S. 31 ff
- [39] *Kast, W.*: Adsorption aus der Gasphase, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1988
- [40] *Schmid, H.-P.; Wüning, J. A.*: FLOX<sup>®</sup> Steam Reforming for PEM Fuel Cell Systems, Fuel Cells 2004, 4, No.4, 2004, S. 256 ff
- [41] *Heikrodt, K.; Britz, P.*: Erdgasbetriebene PEMFC - Hausenergieversorgungsanlage, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 516, VDI-Verlag Düsseldorf, 2004
- [42] *Mathiak, J.*: Verfahrensanalyse zur dezentralen Hausenergieversorgung auf Basis von PEM - Brennstoffzellen, genehmigte Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2002
- [43] *Schmitz, S.*: Thermodynamische Analyse eines Brennstoffzellen-Systems zur dezentralen Energieversorgung, Dissertation Universität Gesamthochschule Essen, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 475, VDI-Verlag Düsseldorf, 2002
- [44] *Krause, T.; Mawdsley, J.; Rossignol, C.; Kopasz, J.; Applegate, D.; Ferrandon, M.; Carter, J. D.; Krumpelt, M.*: IV.C.8 Catalysts for Autothermal Reforming, FY 2002 Progress Report: Hydrogen, Fuel Cells, and Infrastructure Technologies, 2002, S. 332 ff
- [45] *Müller, B.*: Kohlenmonoxid-Vergiftung von Katalysatoren in der Polymer-elektrolyt-Brennstoffzelle, Dissertation, Institut für Technische Thermodynamik des Deutschen Zentrums für Luft- und Raumfahrtforschung (DLR) Stuttgart, Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 6, Nr. 466, VDI-Verlag Düsseldorf, 2001
- [46] *Beckmann, F.*., Fa. S&R Schalt- und Regeltechnik GmbH Berlin, persönliche Mitteilung vom 10.01.2006
- [47] *Beckhaus, P.; Heinzel, A.; Mathiak, J.; Roes, J.*: Dynamics of H<sub>2</sub> production by steam reforming, Journal of Power Sources, 127, 2004, S. 294 ff
- [48] *Martin, H.*: Wärmeübertrager: Chemieingenieurwesen / Verfahrenstechnik, Georg Thieme Verlag Stuttgart – New York, 1988
- [49] *Meyer, G.; Schiffner, E.*: Technische Thermodynamik, Leipzig, 1983
- [50] *Energiewirtschaft verfahrenstechnischer Anlagen*, Vorlesungsskript, TU Bergakademie Freiberg, 1997
- [51] *Linnhoff, B.; Townsend, D. W.; Boland, D.; Hewitt, G. F.; Thomas, B. E. A.; Guy, A. R.; Marsland, R. H.*: Process Integration for the efficient use of energy, Institution of chemical engineers, Warwick Printing Company Ltd., United Kingdom, 1994

- [52] VDI Wärmeatlas Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, VDI-Verlag GmbH Düsseldorf, 1984

## 12 Anhang

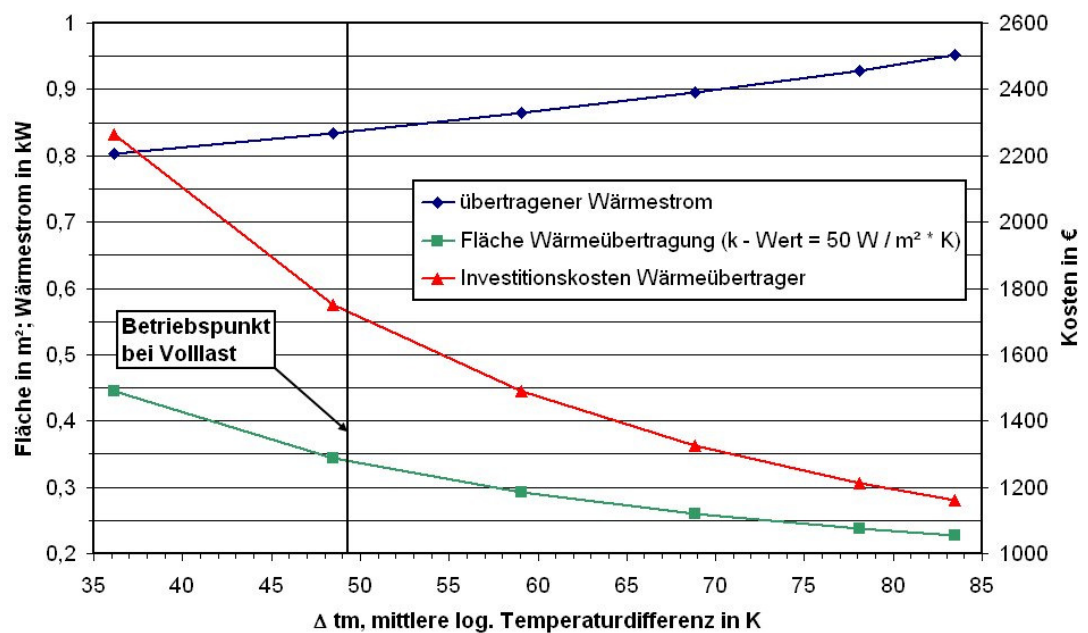


Abb. 12.1: übertragener Wärmestrom, notwendige Fläche zur Wärmeübertragung sowie Investitionskosten berechnet für Wärmeübertrager zur Konditionierung der Eduktgase mit dem aus dem Reformers - Modul austretenden Reformatgas berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW<sub>el</sub>. (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5).

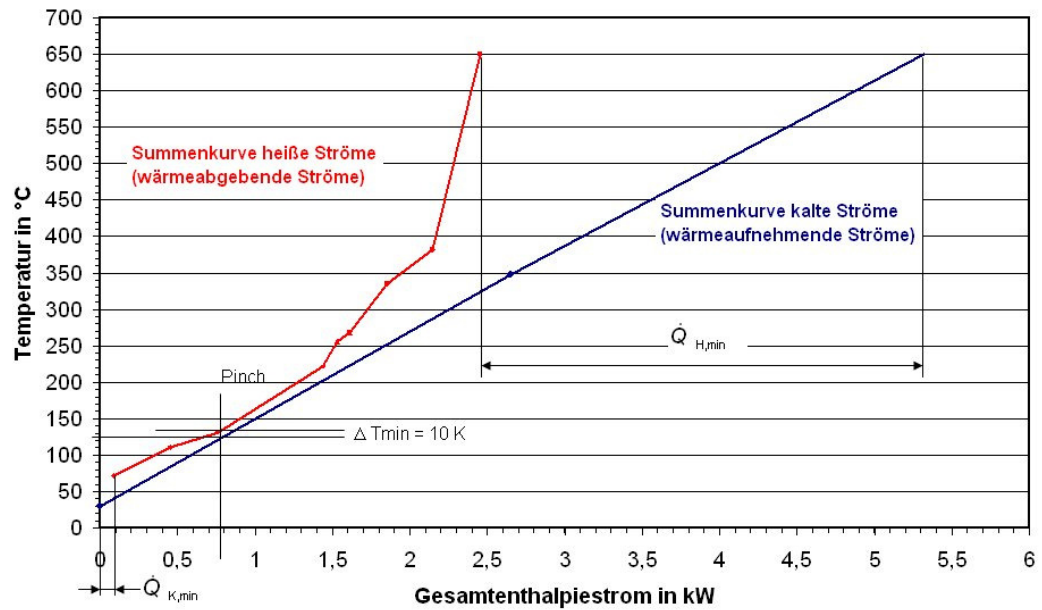


Abb. 12.2: Summenkurven der Variante (**V2**) „Konditionierer“ mit CO – Gasreinigung, berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW<sub>el</sub>. (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5).

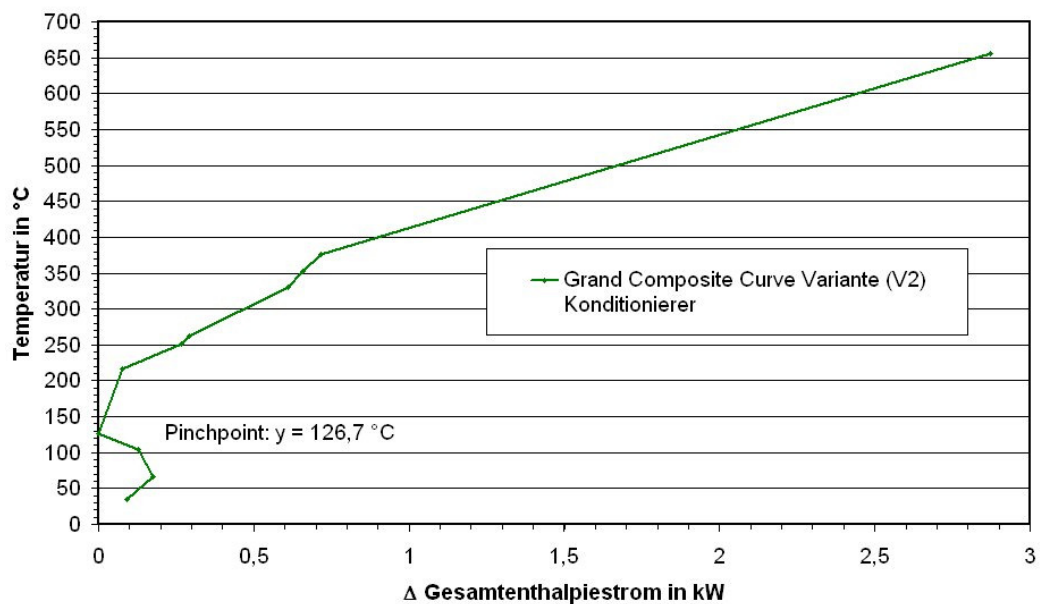


Abb. 12.3: Grand Composite Curve für die Variante (**V2**) „Konditionierer“ mit CO – Gasreinigung.

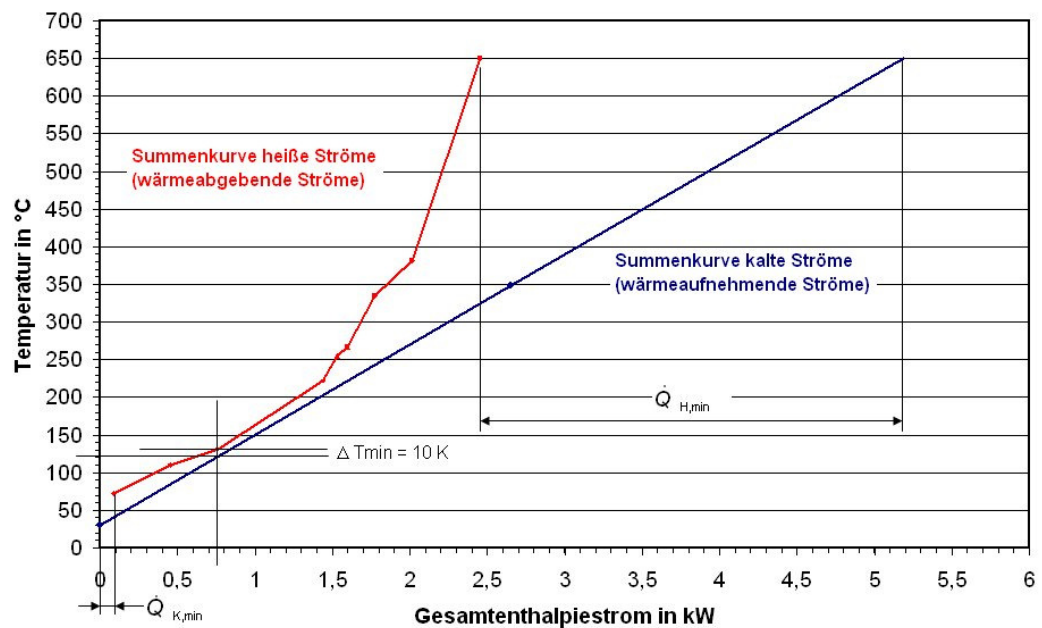


Abb. 12.4: Summenkurven der Variante **(V3)** „HT - Stufe im Konditionierer“ mit CO–Gasreinigung, berechnet für die Versorgung eines PEM - Brennstoffzellenstack der Leistung 4 kW<sub>el</sub>. (Anodengasüberströmung 1,2; Kathodenluftüberströmung 2,5).

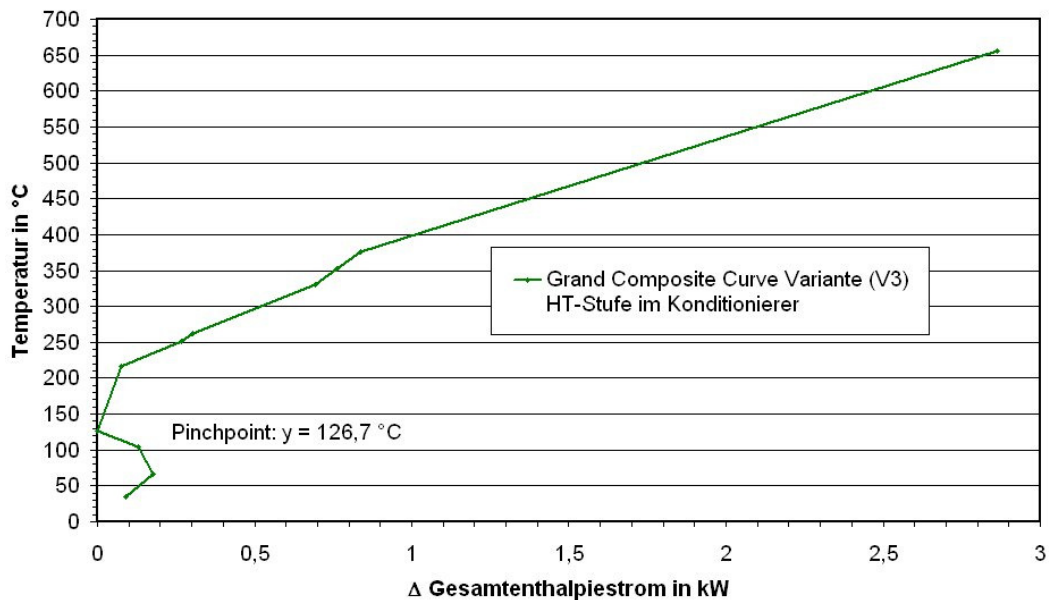


Abb. 12.5: Grand Composite Curve für die Variante **(V3)** „HT - Stufe im Konditionierer“ mit CO – Gasreinigung.



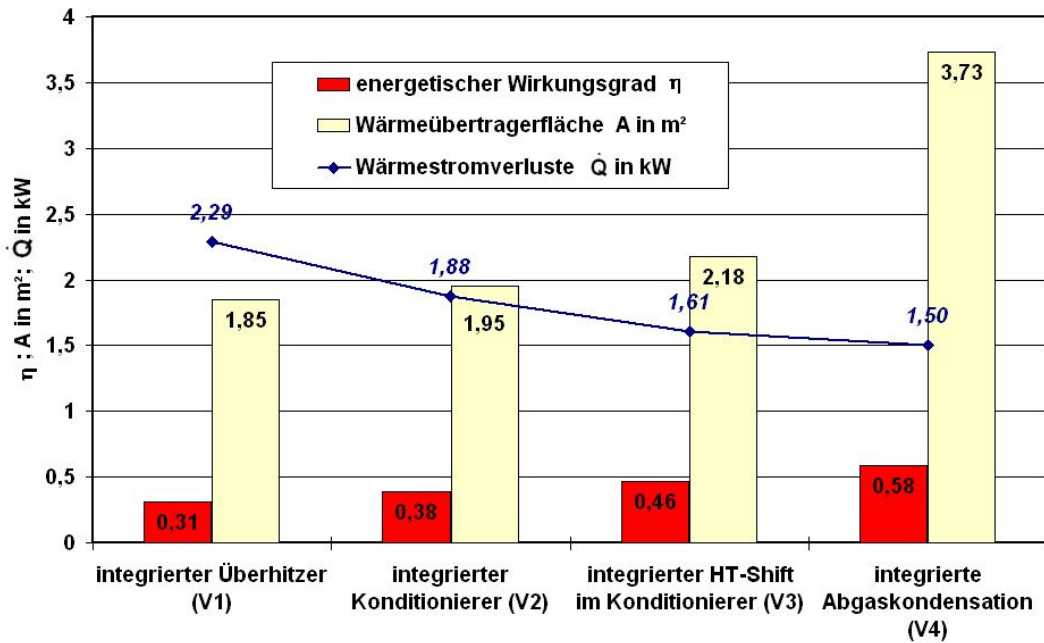


Abb. 12.6: Gegenüberstellung von energetischem Wirkungsgrad, notwendiger Wärmeübertragerfläche und Wärmestromverlusten der Varianten (V1), (V2), (V3) und (V4) ohne CO – Gasreinigung.

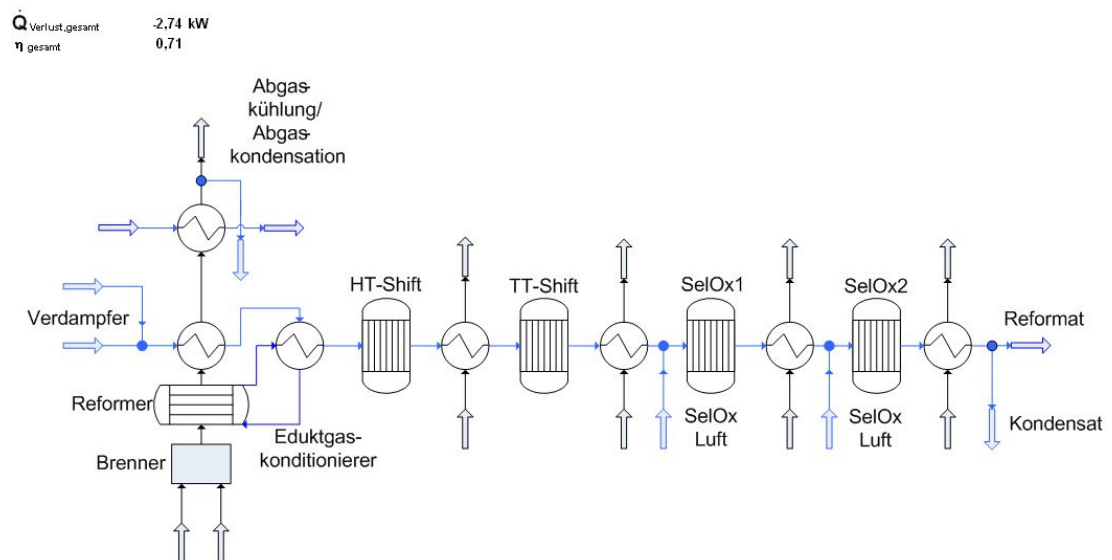


Abb. 12.7: Gesamtmodell der Variante (V4) „Konditionierer und Abgaskühlung“ mit CO – Gasreinigung.

## Energieströme

Auftretende Energieströme bei offenen Systemen sind:

- den Stoffstrom begleitende Enthalpieströme,
- zugeführte und abgeführte Wärmeströme,
- abgeführte Verlustwärmeströme,
- durch chemische Reaktionen abgegebene und aufgenommen Wärmeströme.

Tab. 12.1: Zusammenfassung der Energieströme im betrachteten System.

<b>Modul</b>	<b>aufgewandte Energieströme</b> $\dot{E}_A$	<b>nutzende Energieströme</b> $\dot{E}_N$	<b>Energieverlustströme</b> $\dot{E}_V$
<b>Brenner</b>	chemischer Enthalpiestrom Erdgas, Anodenrestgas phys. Enthalpiestrom Erdgas, Anodenrestgas, Verbr.-luft, Kathodenrestluft	Abgasenthalpiestrom der Verbrennungsgase	Verluststrom durch Wärmeabgabe (Wandverluste) an die Umgebung
<b>Ver- dampfer</b>	Abgasenthalpiestrom der Verbrennungsgase	chem. und phys. Enthalpiestrom der Eduktgase	Verluststrom durch Wärmeabgabe (Wandverluste) an die Umgebung
<b>Überhitzer</b>	Abgasenthalpiestrom der Verbrennungsgase	chem. und phys. Enthalpiestrom der Eduktgase	Verluststrom durch Wärmeabgabe (Wandverluste) an die Umgebung
<b>Reformer</b>	Abgasenthalpiestrom der Verbrennungsgase	chem. und phys. Enthalpiestrom des Prozessgases	Verluststrom durch Wärmeabgabe (Wandverluste) an die Umgebung
<b>Reformat Zwischen- kühler</b>	phys. Enthalpiestrom der Kühlluft	chem. und phys. Enthalpiestrom des Prozessgases	Verluststrom durch Abfuhr der Kühlluft an die Umgebung
<b>Kondi- tionierer</b>	chem. und phys. Enthalpiestrom des Prozessgases	chem. und phys. Enthalpiestrom der Eduktgase	Verluststrom durch Wärmeabgabe (Wandverluste) an die Umgebung

<b>Konditionierer als HT - Shift</b>	chem. und phys. Enthalpiestrom des Prozessgases, freiwerdender Reaktionsenthalpiestrom	chem. und phys. Enthalpiestrom der Eduktgase	Verluststrom durch Wärmeabgabe (Wandverluste) an die Umgebung
<b>Kühler HT-Shift</b>	phys. Enthalpiestrom der Kühlluft	chem. und phys. Enthalpiestrom des Prozessgases	Verluststrom durch Abfuhr der Kühlluft an die Umgebung
<b>HT-Shift</b>	freiwerdender Reaktionsenthalpiestrom	chem. und phys. Enthalpiestrom des Prozessgases	als adiabat definiert
<b>Kühler TT-Shift</b>	phys. Enthalpiestrom der Kühlluft	chem. und phys. Enthalpiestrom des Prozessgases	Verluststrom durch Abfuhr der Kühlluft an die Umgebung
<b>TT-Shift</b>	freiwerdender Reaktionsenthalpiestrom	chem. und phys. Enthalpiestrom des Prozessgases	als adiabat definiert
<b>Kühler SeIOx1</b>	phys. Enthalpiestrom der Kühlluft	chem. und phys. Enthalpiestrom des Prozessgases	Verluststrom durch Abfuhr der Kühlluft an die Umgebung
<b>SeIOx1</b>	freiwerdender Reaktionsenthalpiestrom	chem. und phys. Enthalpiestrom des Prozessgases	als adiabat definiert
<b>Kühler SeIOx2</b>	phys. Enthalpiestrom der Kühlluft	chem. und phys. Enthalpiestrom des Prozessgases	Verluststrom durch Abfuhr der Kühlluft an die Umgebung
<b>SeIOx2</b>	freiwerdender Reaktionsenthalpiestrom	chem. und phys. Enthalpiestrom des Prozessgases	als adiabat definiert
<b>Kühler BZ Eintritt</b>	phys. Enthalpiestrom der Kühlwasser	chem. und phys. Enthalpiestrom des Prozessgases	Verluststrom durch Wärmeabgabe (Wandverluste) an die Umgebung
<b>Abgas-kühlung / Abgas-kondensation</b>	Abgasenthalpiestrom der Verbrennungsgase	phys. Enthalpiestrom des Kühlwassers	Verluststrom durch Austritt Abgas in die Umgebung, Verluststrom durch Wärmeabgabe (Wandverluste) an die Umgebung

## Verlustwärmeströme

Die Verlustwärmeströme  $\dot{Q}_{\text{Verlust,gesamt}}$  der einzelnen Varianten setzen sich, bezüglich der in der jeweiligen Variante vorkommenden Module, verschieden zusammen.

Tab. 12.2: Zusammenfassung Verlustwärmeströme  $\dot{Q}_{\text{Verlust,gesamt}}$

<b>Zusammensetzung der Verlustwärmeströme <math>\dot{Q}_{\text{Verlust,gesamt}}</math></b>	
<u>1. Verluste <math>\dot{Q}_V</math> durch Wärmeabgabe (Wandverluste) an die Umgebung:</u>	
Modul Brenner	
Modul Verdampfer	
Modul Überhitzer	
Modul Konditionierer	
Modul Konditionierer als HT - Shift	
Modul Reformer	
<u>2. Verluste <math>\dot{Q}_V</math> durch Abfuhr der Kühlluft an die Umgebung:</u>	
Modul Kühler HT-Shift	
Modul Kühler TT-Shift	
Modul Kühler SelOx1	
Modul Kühler SelOx2	
(Die Module HT-, TT - Shift, SelOx1 und SelOx2 sind als adiabat definiert worden. Wärmeabgabe nur durch den Kühlluftstrom.)	
<u>3. Verlust <math>\dot{Q}_V</math> durch Austritt Abgas aus der Beheizung in die Umgebung.</u>	

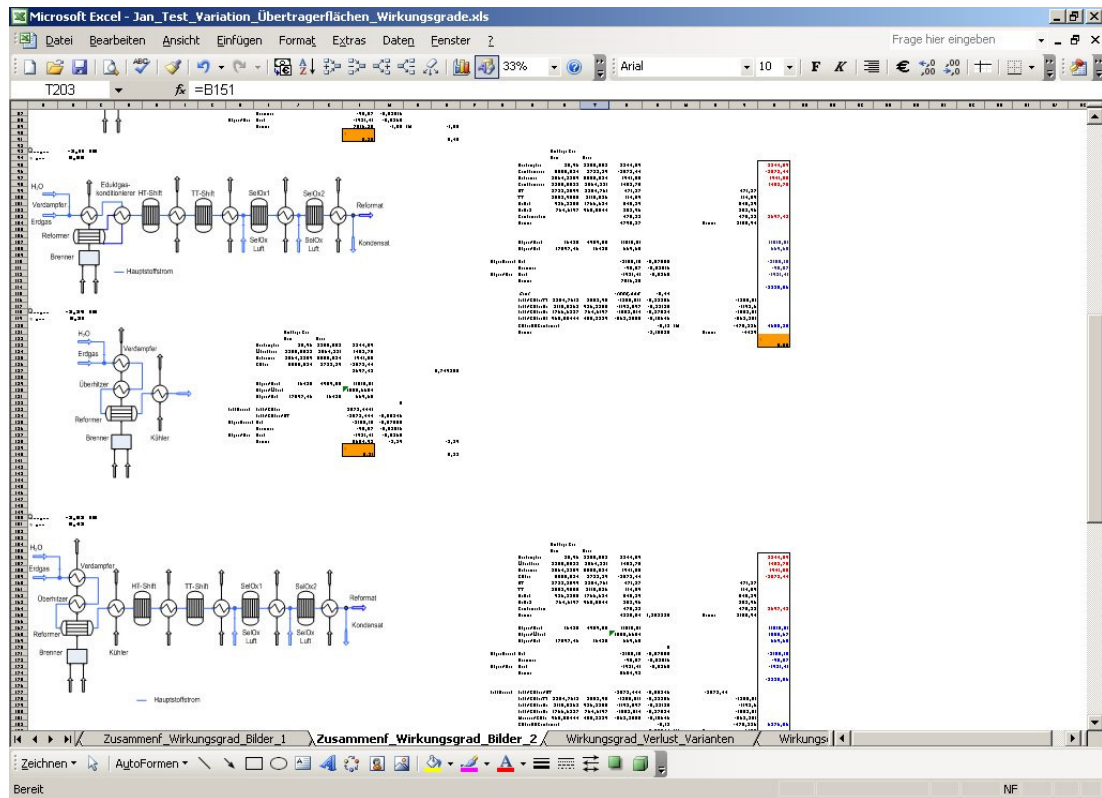


Abb.12.8: Bildschirmausdruck eines Ausgabefensters des Bilanzmodells für Ergebnisse der verschiedenen Varianten mit und ohne CO – Gasreinigung.

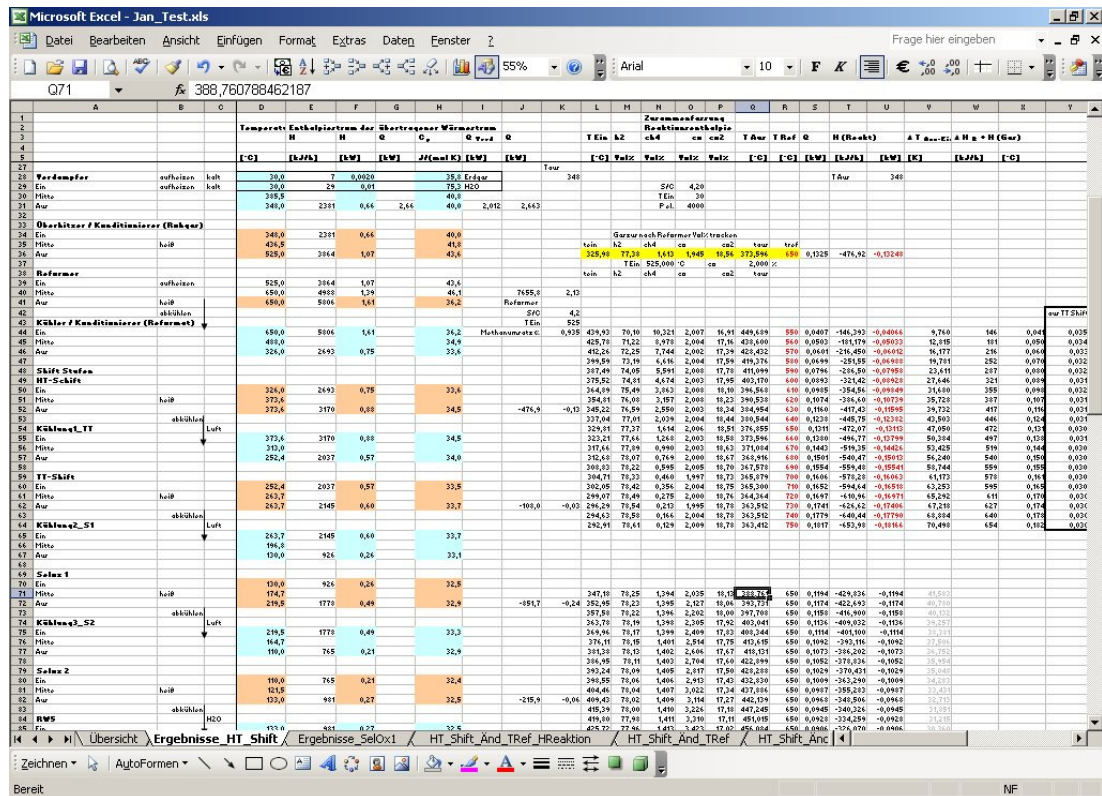


Abb.12.9: Bildschirmausdruck eines Ausgabefensters des Bilanzmodells für Ergebnisse der verschiedenen Module.